



TITLE:

マイクロ流体セグメント混合に基づいた反応設計・操作論に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

青木, 宣明

CITATION:

青木, 宣明. マイクロ流体セグメント混合に基づいた反応設計・操作論に関する研究. 京都大学, 2006, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2006-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k12523>

RIGHT:

マイクロ流体セグメント混合に基づいた
反応設計・操作論に関する研究

2006 年

青木 宣明

目次

緒論	1
1 マイクロリアクターの特徴とその適用例	2
1.1 層流	2
1.2 大きな比表面積	3
1.3 小さな装置サイズ	4
2 混合操作に関する既往の研究	5
2.1 層流混合と乱流混合	5
2.2 混合の影響を受ける反応系	6
2.3 混合効率の複合反応への影響に関する研究	6
2.4 マイクロミキサー	7
(a) 薄層	7
(b) 流体衝突	8
(c) 対流	9
(d) 外力利用	10
3 本研究の目的と内容	10
文献	12
第 I 編 層流の精緻な流れ下での流体セグメントの 設計・操作論に関する研究	17
第 1 章 流体セグメントに基づいた混合操作の有効性	19
1.1 緒言	19
1.2 混合操作のモデル化と無次元数 ϕ の導出	19
1.3 CFD シミュレーションの方法	22
1.4 薄層幅の目的生成物収率への影響	24
1.5 各反応物の反応次数の影響	27
1.5.1 C_B の次数の影響	27
1.5.2 C_A の次数の影響	32
1.6 結言	36
文献	36
第 2 章 幾何設計因子を考慮した流体セグメントの設計法	39
2.1 緒言	39
2.2 流体セグメントの幾何設計因子と CFD シミュレーションの方法	39
2.2.1 配列	41

2.2.2	アスペクト比	42
(a)	流体セグメントの幅を一定にして高さを変えた場合	42
(b)	流体セグメントの断面積を一定にして幅・高さを変えた場合	42
2.2.3	反応器入口での断面形状	43
2.3	幾何設計因子の影響	44
2.3.1	流体セグメント配列の影響	44
2.3.2	長方形流体セグメントのアスペクト比の影響	45
(a)	流体セグメントの幅を一定にして高さを変えた場合	45
(b)	流体セグメントの断面積を一定にして幅・高さを変えた場合	46
2.3.3	流体セグメントの反応器入口での断面形状の影響	47
2.4	幾何設計因子と混合性能の関係を示す無次元数	49
2.4.1	無次元数の定義	49
2.4.2	無次元数の決定法	51
(a)	流体セグメントの断面形状を変えた場合	52
(b)	流体セグメントの配列を変えた場合	53
2.5	CFD シミュレーションによる無次元数の有効性の検証	55
2.5.1	CFD シミュレーションの内容	55
(a)	共通設定条件	55
(b)	流体セグメントの断面形状の影響	56
(c)	流体セグメントの配列の影響	57
2.5.2	結果と考察	59
(a)	流体セグメントの断面形状の影響	59
(b)	流体セグメントの配列の影響	64
(c)	層流の速度分布による無次元数の有効性への影響	66
2.6	結言	70
	文献	71
第3章	異なるサイズ・原料濃度の流体セグメントの 組み合わせによる混合操作の有効性	73
3.1	緒言	73
3.2	設計因子の組み合わせ方	73
3.2.1	4セグメント配置	74
(a)	薄層流体セグメントの幅の組み合わせ	74
(b)	薄層流体セグメントの原料濃度の組み合わせ	75
3.2.2	3セグメント配置	76
3.3	CFD シミュレーションの方法	77
3.4	結果と考察	78
3.4.1	4セグメント配置	78
(a)	薄層流体セグメントの幅の組み合わせ	78

(b) 薄層流体セグメントの原料濃度の組み合わせ	81
3.4.2 3 セグメント配置	84
3.5 結言	86
文献	86
第4章 流体セグメントに基づいた混合操作の非等温系への拡張	87
4.1 緒言	87
4.2 無次元数の導出	87
4.3 CFD シミュレーションの方法	90
4.4 結果と考察	91
4.4.1 活性化エネルギーの絶対値 (ε) の影響	91
4.4.2 活性化エネルギーの比 (κ) の影響	93
4.4.3 反応熱の絶対値 (B) の影響	93
4.4.4 反応熱の比 (α) の影響	95
4.5 結言	96
文献	96
第II編 流体セグメント衝突に基づいたマイクロミキサーの	
設計・操作論に関する研究	97
第5章 流体セグメント衝突混合の設計因子と混合性能の関係	99
5.1 緒言	99
5.2 実験方法	100
5.2.1 マイクロミキサーとその設計因子	100
5.2.2 混合性能の評価法	103
5.2.3 実験手順	103
5.3 結果と考察	104
5.3.1 衝突場径と出口流路径の影響	104
5.3.2 流体衝突角度の影響	108
5.3.3 流体セグメント分割数の影響	109
5.4 結言	112
文献	112
第6章 流体セグメント衝突に基づいたマイクロミキサーによる反応選択性の向上 ..	115
6.1 緒言	115
6.2 実験方法	117
6.2.1 マイクロミキサー	117
(a) K-M ミキサー	117
(b) 二重管ミキサー	117

(c) T 字路ミキサー	119
6.2.2 実験操作	119
6.3 結果と考察	121
6.3.1 K-M ミキサー	121
6.3.2 二重管ミキサー	123
6.4 マイクロミキサーの無次元数による混合性能の評価	125
6.5 結言	127
文献	127
 総括	 129
 謝辞	 133
 本論文に関する著者の発表論文	 135

緒論

マイクロリアクターは、内部の構造の少なくとも一部に微小な流路を含む反応器であり、その微小な流路における流れのもつ特徴を利用することをねらいとした反応器である¹⁾。マイクロリアクターは、名前のとおり、主に μm オーダーの流路を含む反応器のことを指すが、広い意味では微小な流れ場・反応場特有の特徴を活かしたものはマイクロリアクターの分類に入ると考えられている。マイクロリアクターの導入は、装置の小型化にもつながるため、精密に制御された場での生産、必要なものを必要な場所で必要な量だけ生産するという効率的な生産へとつながる。よって、マイクロリアクターは、従来の生産をより容易で効率的なものにする手段として、さらには新規物質の開発・生産の手段として期待されている。このため、高機能な製品の生産、環境に調和した生産が望まれる中で、マイクロリアクターはその要求に応えるための一翼を担えると考えられる。装置の小型化によって処理量が減少するという懸念もあるが、流路サイズが数百 μm 程度であれば、1 時間あたりリットルのオーダーの処理量は容易に実現可能であり^{2,3)}、連続操作が可能になれば年間トンオーダーの生産には対応できると考えられる。したがって、薬品・微粒子 などの高機能・高付加価値品の生産には適用可能であると考えられる。

生産面だけでなく、学術的な面からも考察すると、マイクロリアクターは、研究段階である実験室スケール・ベンチスケールを経て実生産へと至るという、スケールアップを基本とした従来の生産プロセスの開発に対する考え方を変えうるものでもある。マイクロリアクターを用いたプロセス開発では、研究段階で実生産に用いる装置を開発することになるからである。また、マイクロリアクターの特徴は利点のみをもたらすだけでなく、小型化したとき特有の問題ももたらす。たとえば、流路での圧力損失が高くなりやすい、汚れによって閉塞しやすいといったことである。このため、マイクロリアクターの特徴を引き出し、実生産に貢献するための新しい操作論・設計論も必要となってくる。

本論文では、マイクロリアクターにおける操作論・設計論として、マイクロリアクターに特有な操作といえる、微小な流路によって形成される流体塊を用いた流体混合操作とそれに基づいて反応生成物分布がどのような影響を受けるかについて着目していく。本論文ではこの微小な流体塊をマイクロ流体セグメントまたは単に流体セグメントとよぶことにする。生産において、反応操作は最も重要な単位操作の一つであり、2 成分以上の反応では、混合操作は反応を開始するのに不可欠となる。したがって、マイクロリアクターに特有な操作を用いて混合・反応操作に関する検討を行うことは重要であると考えられる。本章では、まず、研究の背景として、マイクロリアクターの特徴とその適用例について説明する。次に、本論

文のタイトルにもあるように、反応器内における流体混合・反応操作の観点から、生成物分布が混合の影響を強く受ける反応系、反応と混合の関係についての既往の研究、そして、マイクロリアクターの構成要素の一つであるマイクロミキサーのこれまでの開発例について概観する。最後に、本研究の目的と検討内容について述べる。

1 マイクロリアクターの特徴とその適用例

マイクロリアクターは、とくに高機能・高付加価値品の新たな生産手段として注目されている。マイクロリアクターの特徴は主に、内部の流路の流れが層流になること、比表面積が大きくなること、装置サイズが小さくなることである¹⁻⁵⁾。ここでは、この特徴をもう少し掘り下げながら、それぞれの特徴を活かした適用例を以下に挙げる。

1.1 層流

マイクロリアクターでは、流路サイズが小さいため、レイノルズ数が小さくなり層流が形成されることが多い。層流の整った流れの下では、流路入口に複数の流れを供給した場合、各流れが分離された状態が維持される。つまり、ある流れ中の成分が幅方向の特定の位置を流れ続けることになる。これを利用して、流路の一部分だけに酵素を固定したデバイスが提案されている⁶⁾。また、層流の流れにおいて、小さい粒子ほど流路の壁付近に集まりやすい効果を利用して、出口に多数の分岐路を設けて粒子の分級を行うデバイスも開発されている^{7,8)}。さらに、軸方向に気液、液液の二相の slug を交互に流す segmented flow を形成することも可能である。この流れでは、液滴が前後のもう一つの相の slug に挟まれることによって、液滴内の成分がその滴の中に閉じ込められ、軸方向に分散することを抑えられることで滞留時間分布を制御できるだけでなく、液滴内に生じる循環流によって迅速な混合も可能となる。この流れを用いて、晶析⁹⁾、微粒子の合成^{10,11)}、アゾ染料の合成¹²⁾が行われている。

また、層流下では、後の 2.1 節でも触れるが、混合は主に分子拡散によって進む。混合時間は拡散距離の 2 乗に比例するため¹³⁾、流路サイズが小さいマイクロリアクターでは、拡散支配の混合でも迅速になりうる。後のマイクロミキサーの節でも紹介するが、流体セグメントを用いた混合操作も拡散支配の混合を迅速にするための方法である。

さらに、流れが層流であれば、装置内の流れや反応の現象のモデル化が容易になるため、数値計算が精度よく行いやすくなる。そして、そのモデルを併用して、実験データから反応速度の情報を抽出することも正確に行える。反応速度解析の例としてまず、Ajmera らは、幅 625 μm 、深さ 300 μm 、長さ 20 mm の流路に半径 36~75 μm の粒状触媒を導入したシリコン製の固定層触媒反応器でホスゲン生成反応の活性化エネルギーを測定している¹⁴⁾。測定された活性化エネルギーは過去の測定結果によく一致している。Görke らは、発熱量が大きく ($\Delta H = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) かつ反応速度が速い反応である不均一触媒水素酸化反応を Pt 触媒でコーティングした流路内 (幅 200 μm 、深さ 70 μm 、長さ 14 mm) で行い、頻度因子と活性化エネルギーを測定している¹⁵⁾。冷却水を用いた交差流熱交換器によって除熱を行い、非常に高い伝

熱性能（伝熱係数 $15370 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ）によって反応器内の温度差を最大で 2 K に抑え、ほぼ等温条件で反応を行うことに成功している。Reuse らは、鉄クロム合金上に触媒を付着させたマイクロリアクターでメタノールのスチーム改質反応の反応速度解析を行っている¹⁶⁾。原料に水素が含まれる場合、同じ触媒を固定層に充填した場合よりも、マイクロリアクター内に触媒を付着させた場合のほうが水素の触媒吸着による反応阻害が強い。しかし、原料に水素が含まれない場合は、マイクロリアクターのほうがメタノール分解速度が上がることを報告している。また、T 字路マイクロ流路を二つ組み合わせることで反応とそのクエンチを一つのデバイス内で行い、フェニルクロロアセテートのフェノールへの加水分解の速度解析を行っている例もある¹⁷⁾。この反応は塩基性条件下で起こるので、酸を加えることでクエンチできる。NMR マイクロコイルを備えたチップを用いた、ベンズアルデヒドとアニリンからイミンを合成する反応の速度解析の例もある¹⁸⁾。この例では、流量を変更して滞留時間を変えながらチップ上の検出部で反応物と生成物の濃度を *in-situ* 測定し、速度論（2 次反応）と速度定数を決定している。このように *in-situ* 測定ができれば反応をクエンチする必要がなくなる。マイクロリアクターのモデル化による数値解析としては、数値流体力学（Computational Fluid Dynamics, CFD）シミュレーションを用いた、内部の流れや反応の現象に関する解析が多数行われている。マイクロミキサーに関連する解析例を 2.4 節で紹介する。

1.2 大きな比表面積

流路の代表長さを L とすると、体積は L^3 、表面積は L^2 に比例するため、単位体積あたりの表面積は $L^2/L^3 = L^{-1}$ に比例する。つまり、流路サイズが小さくなるほど、比表面積は大きくなる。比表面積が大きくなることの利点としては、まず、伝熱効率が非常に高くなり、温度を精密に制御することができるようになることである。このことにより、高発熱反応のホットスポットの抑制や迅速な昇温による低温域で選択性の高い反応の回避などが可能となる。マイクロリアクターを用いることで温度制御が可能となった反応系としては、グリニャール試薬を用いたケトンの還元⁵⁾、有機化合物への単体フッ素 F_2 による直接フッ素化置換反応¹⁹⁾、アンモニアの部分酸化²⁰⁾、炭水化物の水素化・脱水素化²¹⁾、ブチルアクリレートのラジカル重合反応²²⁾ などが挙げられる。

また、マイクロ流路壁表面に触媒を担持することで不均一触媒反応が効率よく行える。例としては、アルミニウム製の流路に白金触媒担持したマイクロリアクターを用いたシクロオクタジエンのシクロオクタンへの水素化や²³⁾、同じくアルミニウム製流路にルテニウム触媒を担持したアンモニアの分解²⁴⁾ が挙げられる。

さらに、比表面積の増加は、電気浸透流を用いた、圧力駆動によらない送液も可能にする²⁵⁾。電気浸透流では壁付近以外は速度分布が平坦になる特徴がある。さらに、電気浸透流による送液を用いた反応としては、文献 23,26) に数多く紹介されており、ニトロ化・ジアゾカップリング反応・Wittig 反応・ペプチド合成などが挙げられている。電気浸透流によって、電界中で反応が進むことで、反応が速く進み、とくにペプチド合成では、ラセミ化率が減少するという効果も報告されている。

多相系の流れにおいては、単位体積あたりの界面積も向上するため、界面反応・多相抽出

も迅速になる。2相系の反応では、2相界面の比表面積増加によって界面を通じた物質移動が迅速になるという利点があり、水相として酵素のラッカーゼを含む溶液と有機相としてイソオクタン中に *p*-クロロフェノールが溶解したものを接触させることで、*p*-クロロフェノールが *p*-ベンゾキノンに分解される反応が行われている²⁷⁾。この例では、酵素反応を2相系で行い、反応器出口を二つに分岐することで、有機相のみを単独で取り出せるため後の定量が容易になるメリットもある。ほかにも、水相にジアゾニウム塩、油相にフェノール類を溶解させておき、フェノール類が水相側に移動してくることでジアゾカップリング反応を起こしている例もある²⁸⁾。抽出操作の例としては、有機錯体の水相からトルエンへの抽出²⁹⁾、ナトリウム・カリウムイオンの有機相への抽出を行っている例がある³⁰⁾。

1.3 小さな装置サイズ

マイクロリアクターでは、流路のみでなく装置全体としてのサイズが小さくなることが多い。このことから、反応器は省スペースかつ移動可能となり、on-demand/on-site 生産（必要な物を使用する場所で必要な分量だけ生産すること）が可能となる。オンサイト利用で注目を集めているものの一つとして、携帯電話・ノートパソコン・自動車などの移動用バッテリーに搭載するための燃料電池がある。この実用化を目的に、メタノールなどの燃料の小型改質器に関する研究が行われている³¹⁻³³⁾。また、ドイツでは、原料供給部、反応器、温度・圧力センサー、分析装置が一体化したシステム（CYTOS³⁴⁾、FAMOS³⁵⁾）が開発されている。

装置サイズが小さくなることで、多段反応操作において、操作と操作の間の滞留時間を非常に短い時間にできることで副反応生成を抑制し、目的生成物収率・選択率を向上させることもできる。これを利用した反応として、Swern 酸化反応がある³⁶⁾。この反応は、ジメチルスルホキシドと無水トリフルオロ酢酸から活性種を生成する反応、活性種と1級または2級アルコールが反応して目的生成物（1級アルコールからはアルデヒド、2級アルコールからはケトン）を生じる反応、クエンチの反応の3段階からなる。1段目の生成物である活性種が不安定なため、1段目の反応開始から2段目の反応開始までの滞留時間を非常に短くする必要がある。この文献では、この滞留時間を0.01秒まで短くすることで、これまでの反応温度よりも高温に関わらず、目的生成物の収率・選択率を高めることに成功している。

また、操作条件変更への応答の速さと流路サイズが小さいことから半径方向の拡散時間が短いために滞留時間分布が狭くなることを用いた例もある³⁷⁾。Rouge らは、フィード流量を1s周期で変動操作することで γ -アルミナ触媒によるイソプロパノール脱水反応を高効率化している。この反応では、 γ -アルミナ上に2種類の吸着サイトS1・S2があり、イソプロパノールがS1に吸着することで脱水が起こる。しかし、イソプロパノールの脱水で生じる水がS2に吸着することで、脱水反応を阻害してしまう。そこで、イソプロパノールの供給を一時的に止めることでS2に吸着したイソプロパノール・水が脱着し、再び触媒が活性になる。この脱着は速いため、イソプロパノール供給の切り替えを素早く行うことで脱水反応の効率化が可能となる。

さらに、マイクロリアクター内に微小な流路を多数並列することで反応経路探索^{38,39)}や触媒のスクリーニング⁴⁰⁻⁴²⁾が素早くできる。流路を並列化した場合、各流路に均等に分配する

ことが重要となるため、マイクロ流路の形状最適化に関する研究もある^{43,44)}。また、従来の生産プロセスのような実験室スケール・ベンチスケール・実生産スケールの順序でのスケールアップの手順を踏まずに、研究段階で実生産に用いる装置を開発することになるので、より短時間で実験室での合成から実生産へ移行できるようになると考えられる。

また、ごく少量からの合成が可能となるため、試薬の使用量が少なくなり、廃棄物が減り、実験の危険性が小さくなるという利点もある。

上記の特徴から、マイクロリアクターは、これまでピーカーでは合成困難であった物質の容易、安全、高収率、高選択率な合成や新規物質の開発といった新しい化学合成法を創出できる可能性をもっていることが示唆される。多くの化学合成には混合操作が伴うため、新規合成法の創出においては混合操作の検討が不可欠となる。そこで、次節では、混合操作と反応の関係という観点から、マクロ・マイクロを問わず既往の研究を概観していく。

2 混合操作に関する既往の研究

生産において、原料が2成分以上の場合、原料を混合するという操作が不可欠になる。ここではまず、混合するという点について確認し、混合が大きく影響する反応系について概観する。次に、マイクロリアクターに直結する研究ではないが、本研究に関連する流動・拡散・反応の関係を検討している既往の研究事例について触れる。さらに、これまでに開発されてきたマイクロミキサーについてレビューする。

2.1 層流混合と乱流混合

ここでは、層流混合と乱流混合を比較しながら混合について説明する。まず、AとBが混合するという点とは、ある空間において分子レベルで均一にAとBが存在する状態になるということを意味する。この混合が流れの下で起こる場合、その流れが層流であるか乱流であるかによって混合の進み方が異なってくる。層流では、流れそのものでは各成分の流体塊の分割が起こらず、流路形状や外部からかかるせん断による流体変形で決まるサイズの流体塊間の分子拡散によって混合が進む。混合時間は流体塊サイズの2乗に比例し、拡散係数に反比例する。混合を速くするためには、流体塊のサイズを小さくするために流路サイズを小さくする、またはせん断を流体に多くかける必要がある¹³⁾、また、流体塊サイズをそろえることが可能であり、対象とする空間全体で均等に混合を進めることができる。

乱流は回転運動を含む3次元的な流体運動であり、渦の生成を伴う。乱流下では、この渦の生成によって流体塊がランダムなサイズに分割される。渦のサイズにも分布があり、この最小サイズは単位質量当たりの動力と流体の動粘度に依存し、コルモゴロフのマイクロスケールとよばれている^{13,45)}。分割された流体塊間では、層流と同様に分子拡散によって混合が進むことになる。ただし、流れそのものによって大幅に流体塊が小さくなり、その結果混合が促進される場所は層流下での混合と異なる。乱流下での流体の分割は不規則なため、分子拡散距離は不均一になり、混合も空間全体で均一には進まない。

2.2 混合の影響を受ける反応系

反応時間が混合にかかる時間よりも短いような速い反応の場合、その反応系の反応率、生成物の収率・選択率は混合性能に依存する。このような反応は多数あるが、従来から、反応器における混合性能を調べるためのモデル反応となってきたものとして次のようなものが挙げられる。

- ・ Villiermaux/Dushman 反応（酸化還元反応と中和反応の並列反応）^{46,47)}
- ・ エステルの加水分解と中和反応の並列反応⁴⁸⁾
- ・ ジアゾカップリング反応（逐次・並列反応）⁴⁹⁾
- ・ 芳香族化合物の臭素・ヨウ素による置換反応（逐次・並列反応）⁵⁰⁾

最初に挙げた Villiermaux/Dushman 反応については、常温で反応が起こり、生成物の分析も容易であるので、本論文でも第 5 章でマイクロミキサーの混合性能を調べるのに用いている。他のマイクロミキサーの文献でも、混合性能の評価に用いられている⁵¹⁻⁵³⁾。ジアゾカップリング反応は、染料の合成に必要な反応であり、混合性能の影響だけでなく、温度制御も重要なため、マイクロリアクターに適用されている反応系でもある⁵⁴⁾。ほかにも、マイクロリアクターに適用された反応系で混合性能の影響を大きく受けるものとしては、Friedel-Crafts 反応⁵⁵⁾、[4+2] シクロ付加反応⁵⁶⁾ などがある。ともに逐次・並列反応であり、中間生成物の選択率を向上させるには迅速な混合が必要である。

2.3 混合効率の複合反応への影響に関する研究

反応物の混合効率は複合反応生成物の組成や反応速度の測定に大きな影響を与える。これは反応が非常に速く、反応物の混合時間よりも反応にかかる時間のほうが長いような場合に顕著となる。混合効率と複合反応生成物組成の関係は、これまでに数多くの研究例がある。従来のマクロの反応器に対する検討例は、文献⁵⁷⁻⁶⁹⁾などに示されている。これらの文献の多くは、混合効率を並列反応^{58,59,64,68)}または逐次・並列反応^{57,60-63,65)}のある生成物（速い反応の生成物であることが多い）の選択率から評価している。一般的には、混合が速くなるほどこれらの選択率は高くなる。また、混合のモデルとして、原料成分の隔離（セグリゲーション）の状態を薄層状の流体塊としてとらえ、流体塊間の分子拡散によって混合が起こり、反応が進んでいくものとして検討している研究もある^{61,66-68)}。この場合は、薄層はセグリゲーションのモデルであるが、薄層の流体セグメントを用いて拡散混合を促進するマイクロミキサーは、流路形状でこのセグリゲーションの状態を実際に与えていることになる。マイクロリアクターに対する検討は、次節のマイクロミキサーのところで述べる。反応器内の混合効率に関する研究の中には、CFD シミュレーションを用いた解析を行っているものもある^{60,65-67)}。反応器の小型化によって反応器内の流れが層流になり反応器内部の現象を正確に予測できるため、CFD シミュレーションはマイクロリアクター内の混合・反応のモデル化により有用になると考えられる。また、装置の設計因子を変えたときの混合・反応への影響を検討

するのに、実際に装置を製作して検討するのに比べて CFD シミュレーションを用いるほうが短時間で、低コストにできるという利点もある。現在、広く用いられている CFD コードは数多くあり、本論文で用いた Fluent はその中の一つである。このコードでは、質量・運動量・エネルギー保存則の連立偏微分方程式を有限体積法^{70,71)}によって離散化することで解いている。

2.4 マイクロミキサー

マイクロリアクターを用いて、反応を厳密に制御して目的生成物を高い収率・選択率で生産するためには、その内部での流体混合の影響を検討することが不可欠である。微小な流路構造をもつマイクロミキサーは、マイクロリアクターの重要な構成要素であり、多くの種類のものがこれまで開発されてきた。ここではマイクロミキサーの混合原理を薄層・流体衝突・対流の利用・外力駆動の四つに分けて、それぞれに分類されるマイクロミキサーについて紹介していく。

(a) 薄層

1.1 節でも述べたように、マイクロリアクター内の流れが層流になり、反応物の混合は主に分子拡散によって進行する。分子拡散による混合時間は拡散距離の 2 乗に比例するので、反応物の迅速混合には拡散距離を短くすることが不可欠となる。このことから、マイクロリアクターの重要な要素であるマイクロミキサーの第一の混合原理として、図 0.1 に示すように、反応流体を微小な薄層状の流体セグメントに分割してから、この流体セグメント同士を接触混合することで拡散距離を短くするものが提案されている。この原理を用いたミキサー多くは、合流後に流路幅を絞ることでさらに拡散距離を短くして混合性能を向上させている。

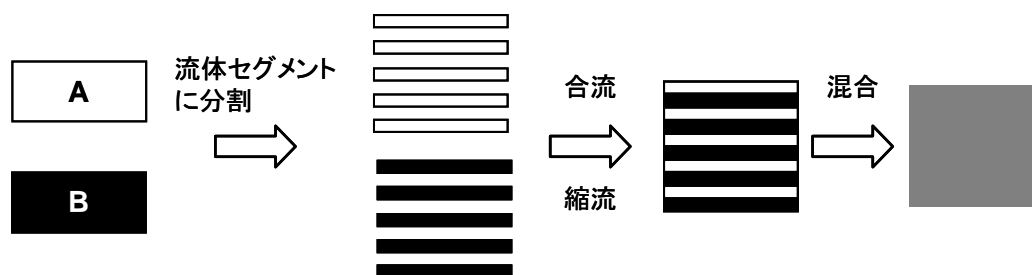


図 0.1 流体セグメントを用いた混合の概念図

このような混合原理を用いたミキサーとしては、まず Interdigital mixer⁵¹⁾が挙げられる。このミキサーでは、2 流体がそれぞれ 15 の幅 25 μm または 40 μm の流路によって薄層流体セグメントに分割され、ミキサー出口流路で縮流が起こり迅速に混合される。Ehrfeld ら⁵¹⁾は、このミキサーを用いて、中和反応 ($\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$, 非常に速く反応が進行)

と酸化還元反応 ($5\text{I}^- + \text{IO}_3^- \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$) の並列反応 (Villermaux/Dushman 反応) を実施し、分割流路の幅を狭くするほど混合が速く進むことを示している。

SuperFocus mixer⁷²⁾ も指間状に広がる流路が合流するマイクロミキサーであるが、合流する流体セグメント数は Interdigital mixer よりも多く、合流部の流路が狭いために縮流効果も大きく得られるため非常に混合性能が高い。このミキサーについて、Hessel・Hardt らは、指間状に広がる流路が合流するマイクロミキサーにおける各入口流路の流体の分配状態や合流後の流路の形状による混合性能の違いを実験⁷³⁾・CFD シミュレーション⁷⁴⁾ の両方から検討している。彼らは、このミキサーの高分子重合⁷⁵⁾ や、縮流後、流路広がる部分だけ異なるミキサーを用いて液液二相系での液滴生成⁷⁶⁾ への適用例も示している。また、StarLaminator mixer⁷⁷⁾ という星型に流体セグメントを形成した後に、円管部に入り縮流して混合が進むミキサーも開発している。

また、Ehlers らは、V 字-マイクロジェットミキサーについて、実験と CFD シミュレーションによってミキサー内の混合性能と並列反応 (1-ナフトール・2-ナフトールとジアゾスルファニル酸の置換反応) の選択率の関係を検討している⁷⁸⁾。このミキサーでは、流体セグメントが接触する際に上記のミキサーのように平行な流れで接触するのではなく、垂直方向には平行だが、水平方向には異なる角度の流れが接触するため、混合促進効果が得られる。この例では、2-ナフトールとジアゾスルファニル酸の反応が副反応であり、この反応の進行が主反応に比べて遅いため、混合が律速となる条件下では副反応の選択性は、混合が速い場合に比べて高くなる。CFD シミュレーション・実験ともにこのミキサーでは混合が迅速に進むため、副反応の選択性は低くなることが報告されている。なお、この研究では、CFD シミュレーションでミキサー内の流動をモデル化する際、乱流モデルが用いられている。

(b) 流体衝突

分子拡散のみを混合の駆動力とすると、混合を速めるためには流路を狭くすることになる。これは高圧力損失や汚れによる閉塞を招きやすいため、操作性を低下させるおそれがある。そこで、より高処理量に対応するために、流路サイズが小さくなることによる拡散距離の減少に、流体衝突を併用したミキサーが開発されている。この混合原理を用いた混合方法としては 2 流体を衝突させるものがある (図 0.2)。この方法を用いた混合装置として最も単純なのは T・Y 字路で、この中での流動状態、流路サイズのような混合性能について研究がなされていっている⁷⁹⁻⁸²⁾。これまでの研究で混合性能がレイノルズ数 Re に依存することがわかっている。Engler らは、流路サイズが入口流路幅 300 μm 、合流後流路幅 600 μm 、深さ 300 μm の T 字路について、 Re によって流れ・混合の状態が三つの領域に分かれることを述べている⁷⁹⁾。まず、 $Re < 50$ では、流体衝突によって合流部に乱れが生じることは無く、分子拡散のみで混合が進む (Stratified regime)。50 < Re < 150 では、合流部で渦が生じるようになるが、まだ分子拡散が主な混合駆動力である領域になる (vortex regime)。さらに、 $Re > 150$ では、合流部で盛んに渦が発生し、混合性能は非常に高くなる (Engulfment regime)。この領域の遷移が起こる Re の閾値は、流路のサイズに依存すると考えられる。Morini はマイクロ流路における移動現象の研究のレビューを行っており、その中で層流から乱流への遷移 Re が流路サイズによって異なる報告がされていることを示している⁸³⁾。また、長澤らは、反応流体を流路形

状による流体セグメントへの分割後に衝突させる操作を行う，前節と本節の混合原理を導入したマイクロミキサー（K-M ミキサー）を開発している⁸⁴⁾．さらに，似たような原理のミキサーとしては，大東らは 2 流体をマイクロ流路で衝突させる際，一方の流体を分割してから他方の流体と衝突させるマイクロミキサーを開発している⁸⁵⁾．複数の流体噴出孔から流体を混合場に供給するジェットミキサーも開発されている⁸⁶⁾．

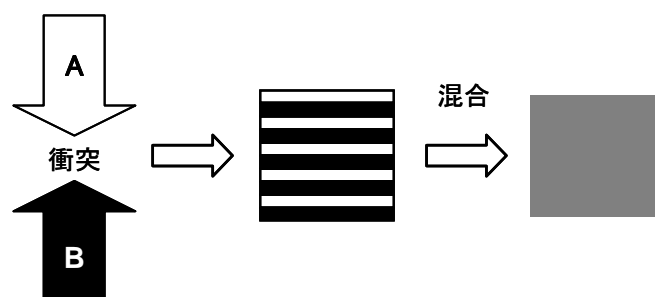


図 0.2 流体衝突混合の概念図

(c) 対流

ジグザグ⁸⁷⁾や湾曲した^{88,89)}形状の流路，流路壁が正弦波⁹⁰⁾，方形波⁹¹⁾のようになっているもの，流路の底に凹凸を作製したもの^{92,93)}，分割と合流を繰り返すもの⁹⁴⁻⁹⁶⁾など，流路形状によって対流を強制的に起こして混合を促進するマイクロミキサーもある．この対流によって流体変形が起こることで，成分間の拡散距離が短くなり混合が速くなる．図 0.3 に，対流による流体変形の一例として，湾曲する流路の断面での 2 流体の変形の概略図を示す⁸⁹⁾．湾曲部内側を流れる流体 B が湾曲部で流路の高さ方向の中央で膨らむような形になる．この流れにおいて，流体の変形が起こるのは，同図中に示すように湾曲部で断面内に 2 次流れが生じるためである．この混合原理を用いたマイクロミキサーの研究から，マイクロリアクターにおいては流路の形状が混合・反応の制御に利用できることを示唆している．

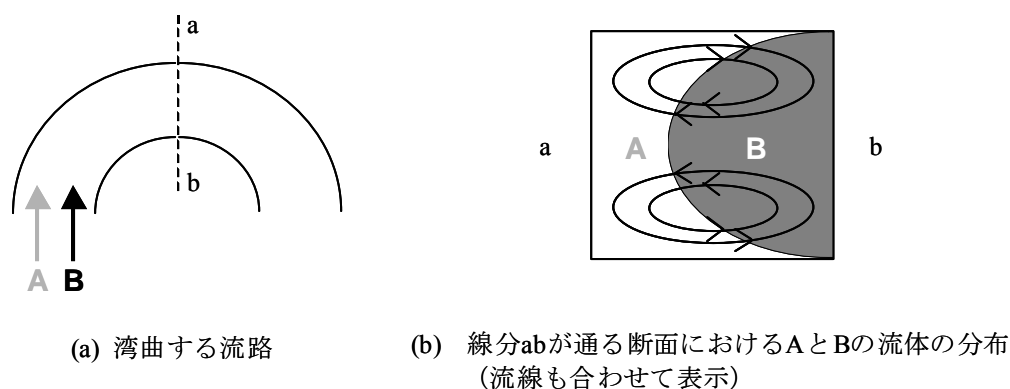


図 0.3 湾曲流路での対流による流体変形⁸⁸⁾

(d) 外力利用

これまでの三つの原理のマイクロミキサーでは、流れを生じさせるための圧力駆動以外のエネルギーを用いずに混合を行うものであった。マイクロミキサーの中には、圧力以外の外力を利用して混合を促進しているものもある。このようなミキサーの混合原理としては、電場^{97,98)}・磁場^{99,100)}・電動回転子¹⁰¹⁾・超音波^{102,103)}・非定常フィード^{104,105)}などが挙げられる。一つ目の原理では、2 流体を流路に供給したところに電場をかけると、その流体の界面を横断する方向の流れが生じて混合性能が向上する。二つ目の磁場を印加する方法では、磁性をもつ成分が磁場によって動かされることで混合が促進される。電動回転子を用いているものは、小型化した CSTR とみなせる。超音波を利用しているミキサーでは、気泡を発生させて、そこに超音波を当てて気泡を振動させて混合を促進してものがある¹⁰²⁾。非定常フィードを用いたものでは、一方の流体を主流として定常に流しておき、もう一方の流体を一定周期でパルス状に主流に合流させることで混合を促進している。

以上のようにマイクロミキサーを四つに分類して紹介してきたが、最初の三つは静的マイクロミキサーとばれ、流体を流すこと以外にエネルギーを用いないミキサーである。最後の外力を用いるミキサーは動的ミキサーともよばれる。動的ミキサーと比べると、静的ミキサーのほうが製作・メンテナンスが容易であり、付加的なエネルギーも必要でないという利点がある。本研究では、層流の精緻な流れを活かしつつ、迅速混合と高処理量を実現することも視野に入れ、1 番目と 2 番目の混合原理に着目した。

3 本研究の目的と内容

前節まで、マイクロリアクターの研究例について概観してきたが、個々の反応系について、個別に混合・反応デバイスを開発してその有効性を述べるものが多く、体系的な反応操作論・設計論、つまり、マイクロリアクターに特有な反応工学（マイクロ反応工学）の確立にはまだ至っていない。マイクロミキサーのところでも例を示したように、マイクロリアクターでは、原料供給方法・流路形状も柔軟に選ぶことができる。このため、これらの因子も考慮に入れて、定量的に混合操作・反応操作の設計を行い、マイクロリアクターの特徴を最大限引き出すことが、実生産へのマイクロリアクターの適用を考える上で重要である。マイクロリアクターの特徴を引き出すという点では、さらに、層流の精緻な流れを活用して、反応器内の化学種の濃度分布を厳密に設計することも視野に入れることができるようになる。

そこで本研究では、微小に分割された流体塊であるマイクロ流体セグメントに基づいた流体混合・反応操作を提案し、この操作の化学合成効率化への有効性を検証するとともに、均相反応系を対象に新たな設計パラメータとなる無次元数を導入した反応操作論を確立することを目的とした。マイクロ反応工学特有の視点は、これまでの容積と収率・選択率を結びつけるマクロの平均的な反応工学から、形状という因子まで含めて反応器内の濃度分布を設計することを視野に入れた、精緻な反応工学の新体系の基礎を創出するところにある。マイクロリアクターの特徴を引き出すマイクロ反応工学を確立し、反応器内の化学種の濃度分布を

設計できれば、素反応ごとに最適の条件にした反応器で反応を進めることができるようになると思われる。

以上の観点から、本研究での検討内容を説明する。本論文の第 1 章以降の構成を先に述べておくと、第 I 編として、第 1 章から第 4 章の四つの章に渡って、マイクロ流路における層流下の精緻な流れの下での混合・反応操作を考える上での基礎となるマイクロ流体セグメントによる反応流体操作法を提案し、それに基づく CFD シミュレーションによって、マイクロ流体セグメントの設計・設計論の検討を行った。反応器の設定は、等温系で 2 次元にモデル化した単純なものからはじめて、最終的には 3 次元の非等温系のものまで発展させた。第 II 編として、第 5・6 章では、流体セグメントを用いたミキサーに流体衝突を併用したものについて、実験的にその操作・設計因子の混合性能への影響を明らかにし、実生産にも用いられている反応系に適用してその実用性も検証した。最後に、本論文の内容の総括を行い、今後の展望を述べた。

次に、第 1 章から第 6 章の各章の内容を説明しておく。まず、第 1 章では、流体セグメントによって原料供給・混合・反応を行う反応器について CFD シミュレーションを行い、薄層の幅、混合効率、反応速度定数と複合反応目的生成物の収率の関係、および反応器内の各化学種の濃度分布を考察することで流体セグメントに基づいた混合操作の有効性を検証した。ここでは流体セグメントを薄層のものに限定して 2 次元のシミュレーションでこれらの検討を行った。

精緻な流れを形成できるマイクロ流路では、反応器入口形状を任意に変えることで、薄層幅だけでなく流体セグメントの配列や形状も反応制御因子として利用できる。そこで、第 2 章の前半でまず、2 次元シミュレーションを 3 次元に拡張して、流体セグメント幾何設計因子（配列・アスペクト比・形状）と混合性能や生成物収率との定性的な関係を調べた。後半では、前章と本章前半の内容を発展させて、流体セグメントの形状や配列といった幾何設計因子の生成物収率・選択率への影響を表現する二つの無次元数を導入するとともに、その無次元数の決定法を提案した。この無次元数は、拡散速度に対する反応速度の比に基づいており、その中に代表長さとして反応器断面の 2 次元方向の平均拡散距離が導入されている。次に、提案した無次元数をもとにした CFD シミュレーションを利用して、流体セグメント設計法としての有効性を検証した。

前章までで扱ってきた流体セグメントは均一のサイズ、断面形状、原料濃度としてきた。しかし、流体セグメントを設計し、所与の反応系・生産条件に最適な濃度分布を実現したい場合、均一な流体セグメントを用いることが最適とはかぎらない。第 3 章では、流体セグメントごとに異なる機能を与えることによる混合性能への効果を検討するために、セグメントによって薄層幅や原料濃度が異なる場合の反応器内における生成物収率・選択率を CFD シミュレーションで求めた。この章の検討は、層流の精緻な流れの下では、サイズ・原料濃度の異なる流体セグメントを組み合わせた流体操作によって、流体セグメントごとに異なる機能をもたせ、より柔軟で、精密な反応器内の濃度分布の設計を行うことも提案するものである。

第 3 章までは反応を等温系と仮定して検討してきたが、第 4 章では、流体セグメントによる原料供給を行う反応器の設計論について、非等温反応に拡張して CFD シミュレーションを行った。この結果を用いて、温度制御の観点から、流体セグメントに基づいた反応・混合操

作の設計法について考察を行った。

第4章までは、層流の精緻な流れの下での分子拡散のみによる混合操作について検討してきたが、より高処理量に対応できるマイクロミキサーの開発のためには、2.4節でも述べたように流体衝突を併用することが有効であると考えられる。第5章では、流体セグメントを衝突させる混合原理を用いたマイクロミキサーについて、微小な流体セグメントを生成する手段としての観点から着目した。流体衝突を用いるマイクロミキサーとして、T・Y字路ミキサー、K-Mミキサーを用いた。並列反応のVillermux/Dushman反応を用いてこれらマイクロミキサーの混合性能を評価し、流体衝突混合の設計因子と混合性能との関係を調べた。設計因子は、反応流体の衝突場径、出口流路径、反応流体の衝突角度、流体セグメント分割数、総流量とした。さらに、流路サイズ・流体セグメント分割数・流量の影響を導入した有効セグメントサイズを導入し、実験結果を用いてこのサイズと混合性能の相関を求めた。この有効セグメントサイズは、流体衝突後の流体セグメントサイズと考えられるので、このサイズを用いて前章までで考察してきた無次元数による混合性能評価、流体セグメント設計、さらにはこの混合原理を用いたマイクロミキサーの設計につながる。

第6章では、K-Mミキサーと、低製作コスト・高密閉性を追求した二重管ミキサーを用いて得られたビスフェノールFの合成の結果から、この混合原理の混合性能・操作性についてさらに考察し、実生産にも用いられる反応系における反応選択性の向上とそれによる実生産効率化の可能性を示した。この反応は、ホルムアルデヒドとフェノールが反応してヒドロキシベンジルアルデヒド(HBA)が生成し、このHBAが酸触媒のもと、逐次的にフェノール、ビスフェノールと反応していき、最終的にはトリスフェノールなどの高分子量の縮合化合物が生成する逐次・並列反応系である。中間生成物であり、目的生成物であるビスフェノールの選択率を高めるには迅速混合が必要となる。この反応系を用いてまず、マイクロミキサーによってビスフェノール選択率が向上することでHBAに対するフェノールの供給モル比を低減でき、未反応フェノールの回収コスト削減と空時収量の向上がマイクロミキサーによって可能であることを示した。また、第5章では原料2流体が等流量で供給される操作について検討してきたが、ここでは、非等流量混合による酸触媒添加時のフェノール使用量削減を目的に、2流体の流量比を変更した混合操作が可能なることも示し、二つのミキサーの操作性が高いこと、非等流量混合によってHBA生成にフェノールを多く使用できるため生産の効率化が可能であることを実証した。最後に、本論文の第1章で導入した反応速度と混合速度の比を示す無次元数を用いて、流路サイズや総流量・流量比の混合性能への影響を定量的に評価した。

文献

- 1) Hessel, V, S. Hardt and H. Löwe; Chemical Micro Process Engineering, WILEY-VCH, Weinheim, Germany (2004).
- 2) 岡本秀穂, 橋爪新太, 住友化学, 32-45 (2001).
- 3) Kirschneck, D., M. Kober and R. Marr, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 314-317 (2005).

- 4) Jensen, K. F., *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 293–303 (2001).
- 5) Ehrfeld, W., V. Hessel and H. Löwe; *Microreactors, New Technology for Modern Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany (2000).
- 6) Kim, S., H. Oh, J. Baek, H. Kim, W. Kim and S. Lee, *Lab Chip*, **5**, 1168–1172 (2005).
- 7) Takagi, J., M. Yamada, M. Yasuda and M. Seki, *Lab Chip*, **5**, 778–784 (2005).
- 8) Yamada, M. and M. Seki, *Lab Chip*, **5**, 1233–1239 (2005).
- 9) Zheng, B., L. S. Roach and R. F. Ismagilov, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11170–11171 (2003).
- 10) Yen, B. K. H., A. Günther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5447–5451 (2005).
- 11) Shestopalov, I., J. D. Tice and R. F. Ismagilov, *Lab Chip*, **4**, 316–321 (2004).
- 12) Günther, P. M., F. Möller, T. Henkel, J. M. Köhler and G. A. Groß, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 520–527 (2005).
- 13) Harnby, N., M. F. Edwards, A. W. Nienow 編, 高橋高次 訳; *流体混合技術*, 日刊工業新聞社 (1989).
- 14) Ajmera, S. K., M. W. Losey, K. F. Jensen and M. A. Schmidt, *AIChE J.*, **47**, 1639–1647 (2001).
- 15) Görke, O., P. Pfeifer and K. Schubert, *Proceedings of 6th International Conference on Microreaction Technology*, 262–272 (2002).
- 16) Reuse, P., P. Tribolet, L. Kiwi-Minske and A. Renken, *Proceedings of 5th International Conference on Microreaction Technology*, 322–331 (2001).
- 17) Bökenkamp, D., A. Desai, X. Yang, Y. Tai, E. M. Marzluff and S. L. Mayo, *Anal. Chem.*, **70**, 232–236 (1998).
- 18) Wensink, H., F. Benito-Lopez, D. C. Hermes, W. Verboom, H. J. G. E. Gardeniers, D. N. Reinhoudt and A. van den Berg, *Lab Chip*, **5**, 280–284 (2005).
- 19) Chambers, R. D. and R. C. H. Spink, *Chem. Commun.*, 883–884 (1999).
- 20) Rebrov, E. V., M. H. J. M. de Croon and J. C. Schouten, *Catal. Today*, **69**, 183–192 (2001).
- 21) Surangalikar, H., X. Ouyang and R. S. Besser, *Chem. Eng. J.*, **93**, 217–224 (2003).
- 22) Iwasaki, T. and J. Yoshida, *Macromolecules*, **38**, 1159–1163 (2005).
- 23) Fletcher, P. D. I., S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong and X. Zhang, *Tetrahedron*, **58**, 4735–4757 (2002).
- 24) Ni, Z., E. G. Seebauer and R. I. Masel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4267–4271 (2005).
- 25) Fletcher, P. D. I., S. J. Haswell and V. N. Paunov, *Analyst*, **124**, 1273–1282 (1999).
- 26) Watts, P. and S. J. Haswell, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **7**, 380–387 (2003).
- 27) Maruyama, T., J. Uchida, T. Ohkawa, T. Futami, K. Katayama, K. Nishizawa, K. Sotowa, F. Kubota, N. Kamiya and M. Goto, *Lab Chip*, **3**, 308–312 (2003).
- 28) Hisamoto, H., T. Saito, M. Tokeshi, A. Hibara and T. Kitamori, *Chem. Commun.*, 2662–2663 (2001).
- 29) Tokeshi, M., T. Minagawa and T. Kitamori, *J. Chromatogr. A*, **894**, 19–23 (2000).
- 30) Hisamoto, H., T. Horiuchi, M. Tokeshi, A. Hibara and T. Kitamori, *Anal. Chem.*, **73**, 1382–1386 (2001).

- 31) Kawamura, Y., N. Ogura, T. Yamamoto and A. Igarashi, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 1088–1097 (2005).
- 32) Reuse, P., A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke and K. Schubert, *Chem. Eng. J.*, **101**, 133–141 (2004).
- 33) 佐藤裕輔, 化学工学会第37回秋季大会研究発表講演要旨集, 1213 (2005).
- 34) Schwalbe, T., A. Kursawe and J. Sommer, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 408–419 (2005).
- 35) Löbbecke, S., W. Ferstl, S. Pani and T. Türcke, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 484–493 (2005).
- 36) Kawaguchi, T., H. Miyata, K. Ataka, K. Mae and J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2413–2416 (2005).
- 37) Rouge, A., B. Spoetzl, K. Gebauer, R. Schenk and A. Renken, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1419–1427 (2001).
- 38) Watts, P. and S. J. Haswell, *Drug Discovery Today*, **8**, 586–593 (2003).
- 39) Ferstl, W., S. Loebbecke, J. Antes, H. Krause, M. Haeberl, D. Schmalz, H. Muntermann, M. Grund, A. Steckenborn, A. Lohf, J. Hessel, T. Bayer, M. Kinzl and I. Leipprand, *Chem. Eng. J.*, **101**, 431–438 (2004).
- 40) Pérez-Ramírez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijin and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **60**, 93–109 (2000).
- 41) Krantz, K., S. Ozturk and S. Senkan, *Catal. Today*, **62**, 281–289 (2000).
- 42) Claus, P., D. Hönicke and T. Zech, *Catal. Today*, **67**, 319–339 (2001).
- 43) Tonomura, O., S. Tanaka, M. Noda, M. Kano, S. Hasebe and I. Hashimoto, *Chem. Eng. J.*, **101**, 397–402 (2004).
- 44) Commenge, J. M., L. Falk, J. P. Corriou and M. Matlosz, *AIChE J.*, **48**, 345–358 (2002).
- 45) Tennekes, H., J. L. Lumley 原著, 藤原仁志, 荒川忠一 訳; 乱流入門, pp. 1–31, 東海大学出版会 (1998).
- 46) Guichardon, P. and L. Falk, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4233–4243 (2000).
- 47) Guichardon, P., L. Falk and J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4245–4253 (2000).
- 48) Barresi, A. A., *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1929–1933 (2000).
- 49) Bourne, J. R., O. M. Kut, J. Lenzner and H. Maire, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1761–1765 (1990).
- 50) Fournier, M.-C., L. Falk and J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 5053–5064 (1996).
- 51) Ehrfeld, W., K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe and T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1075–1082 (1999).
- 52) Panić, S., S. Loebbecke, T. Tuercke, J. Antes and D. Bošković, *Chem. Eng. J.* **101**, 409–419 (2004).
- 53) Schneider, M. A., T. Maeder, P. Ryser and F. Stoessel, *Chem. Eng. J.* **101**, 241–250 (2004).
- 54) Jähnisch, K., V. Hessel, H. Löwe and M. Baerns, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 406–446 (2004).
- 55) Suga, S., A. Nagaki and J. Yoshida, *Chem. Commun.*, 354–355 (2003).
- 56) Suga, S., A. Nagaki, Y. Tsutsui and J. Yoshida, *Org. Lett.*, **5**, 945–947 (2003).
- 57) Gillespie, B. M. and J. J. Carberry, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 472–475 (1966).

- 58) Lee, C. S., J. J. Ou and S. H. Chen, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 53–61 (1987).
- 59) Villiermaux, J., L. Falk, M. Fournier and C. Detrez, *AIChE Symp. Ser.*, **88**, 6–11 (1991).
- 60) Kruis, F. E. and L. Falk, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2439–2448 (1996).
- 61) Clifford, M. J., E. P. L. Roberts and S. M. Cox, *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 1791–1801 (1998).
- 62) Badyga, J., J. R. Bourne and S. J. Hearn, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 457–466 (1997).
- 63) Fox, R. O., *Chem. Eng. Proc.*, **37**, 521–535 (1998).
- 64) Rahimi, M. and R. Mann, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 763–769 (2001).
- 65) Chakraborty, S., V. Balakotaiah, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 1053–1061 (2003).
- 66) Ou, J. and W. E. Ranz, *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1005–1013 (1983).
- 67) Ottino, J. M., *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1377–1391 (1980).
- 68) Ou, J. and W. E. Ranz, *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1015–1019 (1983).
- 69) Cox, S. M., *Physica D*, **199**, 369–386 (2004).
- 70) Fluent 6.2 User's Guide, Fluent inc., Lebanon, USA (2005).
- 71) Patankar, S. V. 原著, 水谷幸夫, 香月正司 訳; コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, 北森出版 (1985).
- 72) Hessel, V., T. Dietrich, A. Freitag, S. Hardt, C. Hofmann, H. Löwe, H. Pennemann and A. Ziogas; "Fast Mixing in Interdigital Micromixers Achieved by Means of Extreme Focusing, *Proc. 6th Int. Conf. on Microreaction Technology*, 297–305 (2002).
- 73) Hessel, V., S. Hardt, H. Löwe and F. Schönfeld, *AIChE J.*, **49**, 566–577 (2003).
- 74) Hardt, S. and F. Schönfeld, *AIChE J.*, **49**, 578–584 (2003).
- 75) Serra, C., N. Sary, G. Schlatter, G. Hadziioannou and V. Hessel, *Lab Chip*, **5**, 966–973 (2005).
- 76) Pennemann, H., S. Hardt, V. Hessel, P. Löb and F. Weise, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 501–508 (2005).
- 77) Werner, B., V. Hessel and P. Löb, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 401–407 (2005).
- 78) Ehlers, St., K. Elgeti, T. Menzel and G. Wießmeier, *Chem. Eng. Process.*, **39**, 291–298 (2000).
- 79) Engler, M., N. Kockmann, T. Kiefer and P. Woias, *Chem. Eng. J.*, **101**, 315–322 (2004).
- 80) Gobby, D., P. Angeli and A. Gavrilidis, *J. Micromech. Microeng.*, **11**, 126–132 (2001).
- 81) 大河原真一, 南元夏那, 小川浩平, *化学工学論文集*, **30**, 148–153 (2004).
- 82) Wong, S. H., M. C. L. Ward and C. W. Wharton, *Sens. Actuators, B*, **100**, 359–379 (2004).
- 83) Morini, G. L., *Int. J. Therm. Sci.*, **43**, 631–651 (2004).
- 84) Nagasawa, H., N. Aoki and K. Mae, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 324–330 (2005).
- 85) Daito, N., J. Yoshida and K. Mae, *Proceedings of the 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Paper No. ENVR 120 (2005).
- 86) Yang, R., J. D. Williams and W. Wang, *J. Micromech. Microeng.*, **14**, 1345–1351 (2004).
- 87) Mengeaud, V., J. Josserand and H. H. Girault, *Anal. Chem.*, **74**, 4279–4286 (2002).
- 88) Yamaguchi, Y., F. Takagi, K. Yamashita, H. Nakamura, H. Maeda, K. Sotowa, K. Kusakabe, Y. Yamasaki and S. Morooka, *AIChE J.*, **50**, 1530–1535 (2004).
- 89) Baier, T., K. S. Drese, F. Schönmfeld and U. Schwab, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 362–366 (2005).
- 90) Mielnik, M. M., R. P. Ekatpure, L. R. Sætran and F. Schönfeld, *Lab Chip*, **5**, 897–903 (2005).

- 91) Beebe, D. J., R. J. Adrian, M. G. Olsen, M. A. Stremler, H. Aref and B. Jo, *Mec. Ind.*, **2**, 343–348 (2001).
- 92) Schönfeld, F. and S. Hardt, *AIChE J.*, **50**, 771–778 (2004).
- 93) Stroock, A. D., S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezić, H. A. Stone and G. M. Whitesides, *Science*, **295**, 647–651 (2002).
- 94) Schönfeld, F., V. Hessel and C. Hofmann, *Lab Chip*, **4**, 65–69 (2004).
- 95) Adeosun, J. T. and A. Lawal, *Sens. Actuators, B*, **110**, 101–111 (2005).
- 96) Kirner, T., J. Albert, M. Günther, G. Mayer, K. Reinhäkel and J. M. Köhler, *Chem. Eng. J.*, **101**, 65–74 (2004).
- 97) Moctar, A. O. E., N. Aubry and J. Batton, *Lab Chip*, **3**, 273–280 (2003).
- 98) Lee, C., G. Lee, L. Fu, K. Lee and R. Yang, *J. Micromech. Microeng.*, **14**, 1390–1398 (2004).
- 99) Pamme, N., *Lab Chip*, **6**, 24–38 (2006).
- 100) Tanaka, K. and H. Imagawa, *Talanta*, **68**, 437–441 (2005).
- 101) Lu, L., K. S. Ryu and C. Liu, *J. Microelectromech. Syst.*, **11**, 462–469 (2002).
- 102) Druyor-Sanchez, R. L., R. H. Liu, R. Lenigk, J. Yang and P. Grodzinski, *Anal. Chem.*, **75**, 1911–1917 (2003).
- 103) Rife, J. C., M. I. Bell, J. S. Horwitz, M. N. Kabler, R. C. Y. Auyeung and W. J. Kim, *Sens. Actuators, B*, **86**, 135–140 (2000).
- 104) Glasgow, I. and N. Aubry, *Lab Chip*, **3**, 114–120 (2003).
- 105) Lee, Y., J. Deval, P. Tabeling and C. Ho, *Proceedings of 5th International Conference on Microreaction Technology*, 185–191 (2001).

第 I 編

層流の精緻な流れ下での 流体セグメントの設計・操作論に関する研究

第 1 章

流体セグメントに基づいた混合操作の有効性

1.1 緒言

緒論でも述べたように、マイクロリアクター内では流れが層流になり、分子拡散が主な混合の駆動力となる。この混合を迅速に行うためにマイクロ流体セグメントを用いた混合・反応操作が有効であると考えられているが、この操作の設計論はまだ確立していない。また、この操作の層流の精緻な流れの下での混合・反応制御法としての利用も考えられる。そこで、本章では、反応流体を微小な流体塊に分割した流体セグメントによって反応流体の混合を行う反応器について CFD シミュレーションを行い、流体セグメントによる混合・反応制御への有効性を検証した。まず、薄層幅・反応速度定数・目的生成物収率の関係から、反応物を完全混合した場合と同じ収率を達成できる薄層の幅について検討した。次に、副生成物を生成する反応の反応次数と反応速度定数を他の反応よりも大きくすることで、複合反応の反応速度に応じて混合性能の選択が必要なことを示し、流体セグメントサイズを設計することで柔軟に反応系に最適な混合性能を実現できることを示した。さらに、CFD シミュレーションから得られる反応器内の濃度分布から、目的生成物を効率的に生成・分離できる反応器の形状を示し、精緻な流れの利用例を挙げた。

1.2 混合操作のモデル化と無次元数 ϕ の導出

まず、流体セグメントで反応流体の混合を行う反応器について、CFD シミュレーションに導入した混合モデルを説明し、そのモデルにおける物質収支式から、混合速度と反応速度の比を表す無次元数を導く。この無次元数を用いて流体セグメントの設計について議論していくことになる。図 1.1 は、反応器入口において薄層状のセグメントで反応物が反応器に供給されることを示したものである。図 1.1 の上側に示した Y 字路の鎖線部に示すように、反応器での反応流体が合流したところから CFD シミュレーションを行うものとする。この領域を省略するのは、層流下では、流体合流前の流路の流れによる混合・生成物分布への影響は、これから検討する流体セグメントのサイズや反応速度論の影響に比べて無視小であるため、また、計算領域をできるため絞り込んで計算負荷を少なくするためである。さらに、CFD シ

ミュレーションでは、 y 方向に周期的に二つの原料の流体セグメントが交互に供給される反応器を考える。CFD シミュレーションの計算領域は、図 1.1 右下のように、周期境界に挟まれた 2 次元領域である。原料 A・B を含む反応流体がそれぞれ薄層状の流体セグメントで反応器に供給される。両反応物は分子拡散によって混合し、反応が進行する。両反応物の薄層の幅は同一の W とした。分子拡散による混合時間は拡散距離の 2 乗に比例するので、薄層の幅を変えることによって混合速度を制御することができる。ここであえて制御としているのは、後の結果のところでも明らかになるが、反応速度式によって、目的生成物の収率・選択率が混合速度に対して単調に増加しない複合反応系もあるからである。各セグメントから反応流体が幅方向に一樣に流速 v_z で流入してくるものとする。周期境界に囲まれた領域になっているため、反応器内の流速は幅方向に平坦なままとする。なお、層流の速度分布が発達することによる混合性能、生成物収率への影響は第 2 章で検討している。

このモデル化した混合の物質収支式を示し、混合速度と反応速度の関係を示す無次元数を導出する。ここでは、一般的な複合反応系に対する無次元数の導出例を示すために、次の反応式・反応速度式で示される逐次・並列反応が先に説明した流路で起こるものとする。



この反応系で、R を目的生成物、S を副生成物とする。反応速度式中で、 r_i は i 段目の反応速度、 k_i は i 段目の反応速度定数、 C_j は成分 j のモル濃度である。

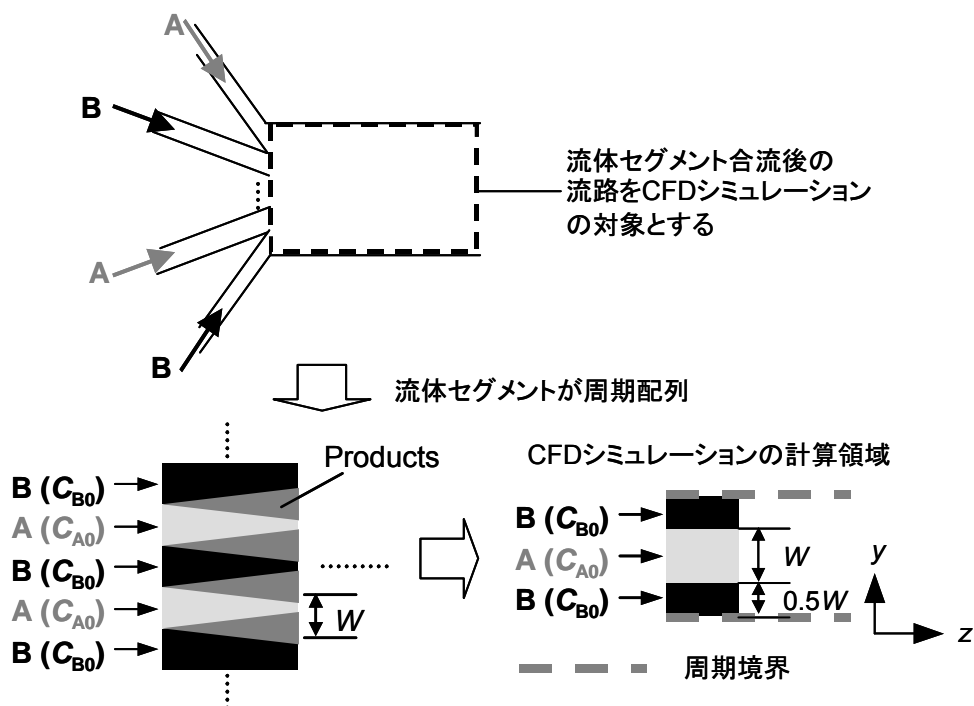


図 1.1 薄層流体セグメントで原料が供給される反応器の CFD シミュレーションでのモデル化

鍵成分を A と B にすると、この反応器での物質収支式は、

$$-v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - k_1 C_A C_B = 0, \quad (1.2)$$

$$-v_z \frac{\partial C_B}{\partial z} + D_B \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} \right) - (k_1 C_A C_B + k_2 C_B C_R) = 0 \quad (1.3)$$

で表現される。\$D_A\$, \$D_B\$ はそれぞれ A, B の拡散係数である。流れは先にも述べたように \$y\$ 方向に平坦な速度分布をもち、反応器内の流速は一様に \$v_z\$ (定数) になる。この式において、左辺の左の項から順に、A の対流、幅方向と軸方向の拡散による移動、反応による消費を示している。この物質収支式を、

$$\tau = \frac{D_A}{W^2 v_z} z, \quad Y = \frac{y}{W}, \quad c_A = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad c_B = \frac{C_B}{C_{B0}}, \quad c_R = \frac{C_R}{C_{A0}} \quad (1.4)$$

で無次元化すると、

$$-\frac{\partial c_A}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial Y^2} + \frac{D_A^2}{W^2 v_z^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \tau^2} - \frac{k_1 C_{B0} W^2}{D_A} c_A c_B = 0 \quad (1.5)$$

$$-\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \frac{\partial c_B}{\partial \tau} + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \frac{\partial^2 c_B}{\partial Y^2} + \frac{D_A D_B}{W^2 v_z^2} \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \frac{\partial^2 c_B}{\partial \tau^2} - \frac{k_1 C_{B0} W^2}{D_A} \left(c_A c_B + \frac{k_2}{k_1} c_B c_R \right) = 0 \quad (1.6)$$

となる。よって、反応器内の物質収支は、

$$\frac{C_{B0}}{C_{A0}}, \frac{D_B}{D_A}, \frac{D_A D_B}{W^2 v_z^2}, \phi = \frac{k_1 C_{B0} W^2}{D_A}, \frac{k_2}{k_1} \quad (1.7)$$

に依存することになる。さらに、軸方向の拡散の影響が小さいときは、

$$\frac{C_{B0}}{C_{A0}}, \frac{D_B}{D_A}, \phi = \frac{k_1 C_{B0} W^2}{D_A}, \frac{k_2}{k_1} \quad (1.8)$$

に物質収支は依存することになる。この四つのうち、原料濃度・拡散係数・反応速度定数の比を固定すれば、\$c_A \cdot c_B\$ の反応器内での変化は \$\phi\$ のみで整理することができる。この無次元数は、second Damköhler number とよばれ¹⁾、反応の律速段階が反応そのものなのか拡散なのか

を判断する基準として、マクロな反応器の検討においても用いられてきた²⁻⁶⁾。ちなみに、このような定義の無次元数は、気固触媒反応の見かけの反応速度を扱う際にも用いられる。触媒粒子内での反応物質の拡散の速さによる見かけの反応速度への影響もこの無次元数で表現でき、Thiele 数とよばれている⁷⁾。実際の Thiele 数は式(1.8)の ϕ を2分の1乗したものに相当し、 W のところが比表面積に表現が変わる。

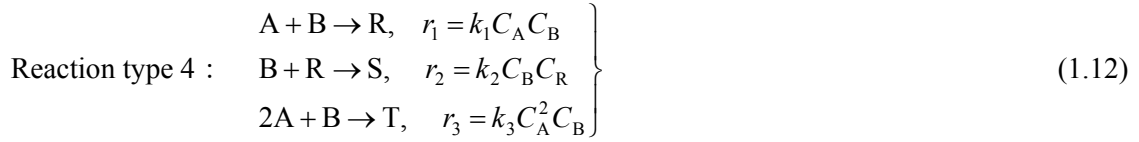
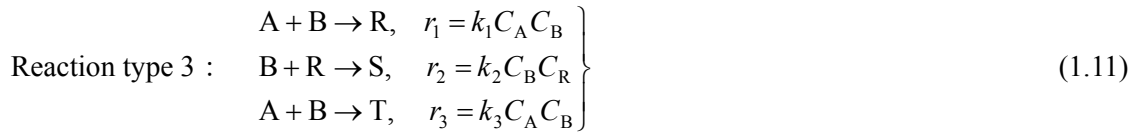
1.3 CFD シミュレーションの方法

まず、反応器の設定を述べていく。前節でも述べたように、図 1.1 右下に示した反応器の入口において薄層状の流体セグメントで周期的に反応物 A・B が反応器に供給されるものを CFD シミュレーションの対象とした。流路両端にある壁の効果がなくなり、幅方向には平坦な速度分布になる。層流の速度分布が発達する場合の生成物分布への影響は第 2 章で検討している。計算負荷を小さくするために、図 1.1 の上側に示した Y 字路の鎖線部に示すように、実際の反応器での反応流体が合流したところから CFD シミュレーションを行った。分子拡散による混合時間は拡散距離の 2 乗に比例するので、薄層の幅を変えることによって混合速度を制御することができる。また、各反応物の反応流体を薄層流体セグメントを接触混合させて反応させた場合と理想的な混合状態から反応させた場合の複合反応生成物の違いを検討するために、同じ流路で反応物 A・B が反応器入口から完全混合された状態で供給される場合についてもシミュレーションを行った。この場合を以後 Mixed と略記する。

各流体セグメントから反応流体が幅方向に一樣に流速 $v_z = 0.0005 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ で流入してくるものとし、反応器長さ L は 0.01 m 、反応流体の反応器内平均滞留時間 τ は 20 s とした。なお、拡散係数 $D = 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (液相反応系での一般的なオーダー⁸⁾) とし、反応は等温系で起こるものとした。軸方向の拡散混合の影響を示す無次元数 (vessel dispersion number) $D/v_z L = 2 \times 10^{-4}$ であり、軸方向拡散による混合の影響は非常に小さい⁹⁾。ただし、 $\phi = 10^4$ ($W = 1000 \mu\text{m}$) の場合は、反応器長さ 0.1 m 、反応流体の反応器内平均滞留時間は 200 s 、Reaction Type 3, $k_2/k_1 = 200$ と Reaction Type 4, $k_2 C_{B0}/k_1 = 200$ の Mixed, $\phi = 10^0, 10^1$ の場合は、 $v_z = 0.005 \text{ m}$, $L = 0.01 \text{ m}$, $\tau = 2 \text{ s}$ とした。

複合反応の形式による違いを検討するため、次の反応式・反応速度式で示される 4 種類の複合反応を本章では検討した。すべての複合反応において、R が目的生成物、S と T (Reaction type 2 と 3 のみ) が副生成物である。





反応速度式中で、 r_i は i 段目の反応速度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$], k_i は i 段目の反応速度定数¹ (k_1 はどの Reaction type でも $1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), C_j は成分 j のモル濃度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$] である. 各 Reaction type における無次元数の表現を表 1.1 にまとめた. ϕ の表現はどの反応系でも同じになる. ここでは ϕ を 10^0 – 10^4 で変化させた. 1 段目の反応速度定数, B の流体セグメント内初期のモル濃度, D_A が一定なので, ϕ と $W[\text{m}]$ の関係は,

$$W = 10^{-5} \sqrt{\phi} \quad (1.13)$$

となる. つまり, ϕ の変化に応じて W は 10^{-5} – 10^{-3} m の範囲で変化する. Reaction type 1 と 2 を用いて C_B の次数の差による影響を, Reaction type 3 と 4 を用いて C_A の次数の差による影響を検討した. また, それぞれの反応系で反応速度定数の比を変えたときの影響も調べた.

表 1.1 各 Reaction type に対する無次元数 ϕ ・ 反応速度定数の比の表現

Reaction type	ϕ	反応速度定数の比
1	$k_1 C_{B0} W^2 / D$	k_2 / k_1
2	$k_1 C_{B0} W^2 / D$	$k_2 C_{B0} / k_1$
3	$k_1 C_{B0} W^2 / D$	$k_2 / k_1, k_3 / k_1$
4	$k_1 C_{B0} W^2 / D$	$k_2 / k_1, k_3 C_{A0} / k_1$

表 1.2 は本研究で CFD シミュレーションを行った複合反応の反応速度定数の組み合わせと各反応物の入口濃度をまとめたものである. 以上の設定のもと, 様々な ϕ , k_i , および式(1.9)から (1.12) で示される複合反応の組み合わせについて CFD シミュレーションを行い, 反応器内における R の収率 Y_R と A の反応率 x_A の関係を求めた. この $Y_R \cdot x_A$ 算出には反応器内における各成分のモル分率の幅方向に対する質量平均を用いた.

¹ 単位は 2 次反応では $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 3 次反応では $\text{m}^6 \cdot \text{kmol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

表 1.2 シミュレーション条件

Reaction type	原料供給方法	反応速度定数 ^{a, b}	C_{A0} [kmol·m ⁻³]	C_{A0}/C_{B0} ^c
1	$\phi = 10^0 - 10^4$ or Mixed	$k_1 = k_2 = 1$	5.0	0.50
	$\phi = 10^0 - 10^4$ or Mixed	$k_1 = 1$ and $k_2 = 200$	5.0	0.50
2	$\phi = 10^0 - 10^4$ or Mixed	$k_1 = k_2 C_{B0} = 1$	3.3	0.33
	$\phi = 10^0 - 10^4$ or Mixed	$k_1 = 1$ and $k_2 C_{B0} = 2, 20, 200$	3.3	0.33
3	$\phi = 10^0 - 10^4$ or Mixed	$k_1 = k_2 = k_3 = 1$	6.7	0.67
	$\phi = 10^0 - 10^4$ or Mixed	$k_1 = k_2 = 1$ and $k_3 = 200$	6.7	0.67
4	$\phi = 10^0 - 10^4$ or Mixed	$k_1 = k_2 = k_3 C_{A0} = 1$	10	1.0
	$\phi = 10^0 - 10^4$ or Mixed	$k_1 = k_2 = 0.01$ and $k_3 C_{A0} = 200$	10	1.0

^a 反応速度定数は Reaction type 2 の k_2 と Reaction type 4 の k_3 を除いて $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Reaction type 2 の k_2 と Reaction type 4 の k_3 については $\text{m}^6 \cdot \text{kmol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である.

^b C_{j0} は成分 j の各流体セグメント内での反応器入口におけるモル濃度である.

^c すべての場合について $C_{B0} = 10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ とした.

CFD シミュレーションには市販の CFD コード Fluent 6.2.16 (Fluent Inc.) を用い、マイクロリアクター内の流動・拡散・複合反応の計算を行った. Fluent 6.2.16 に用意されている層流モデルと有限反応速度モデルを本研究のシミュレーションに用いた. 有限反応速度モデルでは反応速度定数を Arrhenius の式で定義する¹⁰⁾. 運動量保存式・各成分の保存式は 2 次精度風上差分法, 圧力と速度のカップリング方程式は SIMPLE 法を用いて解いた¹¹⁾. 収束計算の収束判定は, 出口での A のモル分率の連続する収束計算での値が有効数字 4 桁で変化しなくなったときとした. このときに, 残差も一般的な収束判定基準の 10^{-3} を大きく下回っており, 残差からも収束していることが判断できた. また, CFD シミュレーションを行った計算領域は, $\phi = 10^4$ ($W = 1000 \mu\text{m}$) のときだけ幅方向に 80, 長さ方向に 200 分割して 16,000 の長方形メッシュで離散化し, その他は, 幅方向に 40, 長さ方向に 200 分割して 8,000 の長方形メッシュで離散化した. さらに, メッシュ数をこれ以上増やしても Y_R と x_A の関係には影響がないことも確認した.

1.4 薄層幅の目的生成物収率への影響

薄層幅と反応速度定数による R の収率 Y_R と A の反応率 x_A の関係への影響を検討するために, Reaction type 1 を用いて CFD シミュレーションを行った. ここでは, 両段階の反応速度定数比を 1, つまり $k_1 = k_2 = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ とした. 図 1.2 は, 各反応速度定数と薄層幅の組み合わせにおける Y_R と x_A の関係を示したものである. この図を用いて同一 x_A に対する Y_R から, R の選択率を比較することもできる. また, $x_A = 1.0$ のときに $Y_R = 0.0$ となるのは, Reaction

type 1 の総括反応 $A + 2B \rightarrow S$ の両論比になるように $A \cdot B$ を供給しているためである。

まず $\phi = 10^0$ ($W = 10 \mu\text{m}$) の場合、 Y_R と x_A の関係は反応律速 (Mixed) のときの関係と一致する。 $\phi = 10^1$ ($W = 32 \mu\text{m}$) になると、 R の選択率が反応律速のときよりもわずかに下がってくる。 $\phi = 10^2$ ($W = 100 \mu\text{m}$) 以上からは、拡散距離が大きくなり、拡散律速の R の選択率低下への影響がみられるようになる。さらに W が大きくなると Y_R は大幅に下がり、 $\phi = 10^4$ では Y_R の最大値は 0.05 であり、反応律速条件下における Y_R の最大値の 0.36 の 7 分の 1 までに低下する。

この反応次数・反応速度定数の反応系では、 W の増加に伴い混合が遅くなり、Mixed に比べて、同じ A の反応率に対する R の収率、つまり R の選択率は低くなっていく。目的生成物が逐次・並列反応の中間生成物の場合、混合性能が落ちるとその生成物の選択率が低下してくるのは、一般的な逐次・並列反応系（たとえば、ジアゾカップリング反応¹²⁾・Friedel-Crafts 反応¹³⁾）でよく見られる傾向である。このような傾向になる理由は次のように説明できる。 W が大きい場合、拡散混合にかかる時間が反応そのものにかかる時間よりも長くなる。二つの段階の拡散距離を比較すると、図 1.3 に示すように、 R が A と B の間に存在するので、 B と R の拡散距離が A と B の拡散距離に比べて短くなり、2 段目の反応のほうが拡散混合にかかる時間が短いため、1 段目の反応に比べて反応速度定数の増加に伴う反応速度の増加が大きい。この結果、 W が大きくなり反応物の混合が進みにくくなるほど、1 段目の R の生成よりも 2 段目の R の消費が相対的に有利に進むようになり、 A の反応率が上がっても R の収率が上がりにくくなる。同じ A の反応率に対する R の選択率も、 W が大きい場合は低くなる。

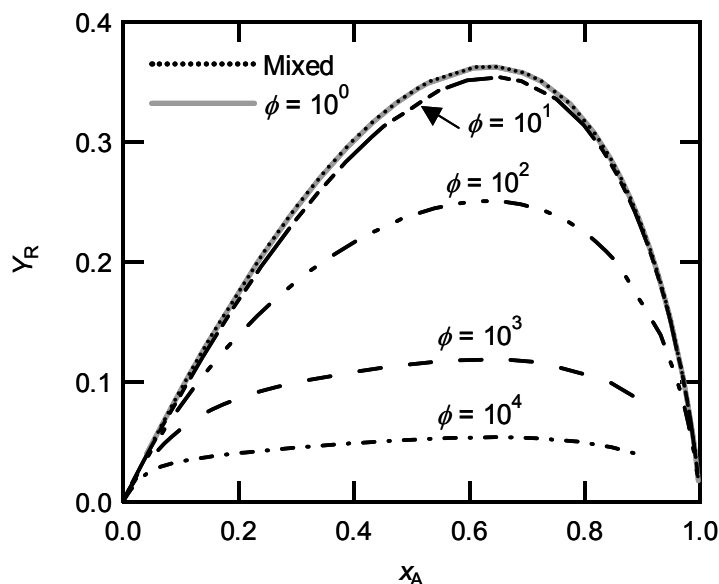


図 1.2 薄層幅と反応速度定数の Y_R と x_A の関係への影響 (Reaction type 1)

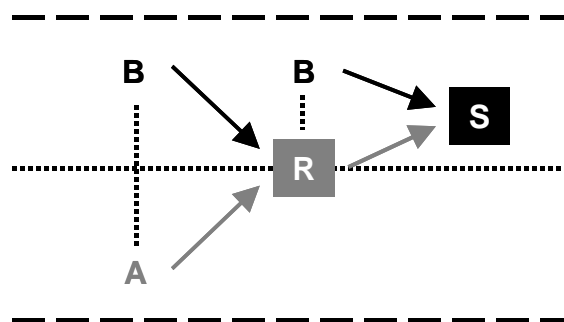
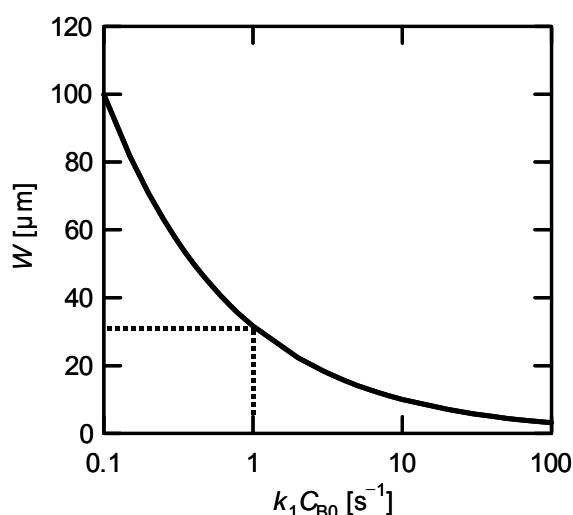


図 1.3 反応器内での混合・反応の進行

上記の結果から、薄層流体セグメントで原料を反応器に供給する場合、複合反応の進行は反応速度定数と薄層の幅に依存しており、完全混合状態で反応物を供給する場合、つまり反応律速条件下と同じように複合反応を進行させるためには、Reaction type 1, $k_2/k_1 = 1$ では $\phi < 10^0$ を満たすように W を決める必要があることがわかる。図 1.4 は、この反応系で $D_A = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ のときに $\phi = 10^0$ を満たす薄層の幅を示したものである。この図から、反応速度が既知の反応に対して、反応律速条件下で反応を行うのに必要な薄層の幅を求めることができる。たとえば、 $k_1 C_{B0} = 1 \text{ s}^{-1}$ の場合は、図中の点線で示すように $32 \mu\text{m}$ の幅の流体セグメントが必要になることがわかる。また、図 1.1 に示す反応器を用いて反応律速条件下で反応速度定数を測定するためには、反応速度定数が大きくなるほど狭い幅の薄層が必要になる。図 1.2 からわかるように、 $\phi > 10^0$ では Mixed との差が現れてくるため、このときには拡散による影響を考慮して反応速度定数を求める必要がある。

図 1.4 反応律速の条件 (Reaction type 1, $k_2/k_1 = 1$, $\phi = 10^0$) を満たす薄層の幅

1.5 各反応物の反応次数の影響

この節では、各反応物の反応次数の影響を検討する。まず、反応物 B の濃度の次数による影響をみるために、Reaction type 1 と 2 の複合反応を用いて、二つの場合についてシミュレーションを行った。一つは、各段階の反応速度定数比を 1 にしておき ϕ を変化させた。Reaction type 1 についてはすでに図 1.2 に示していることになる。Reaction type 2 では $k_1 = k_2 C_{B0} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。次に速度定数の比を変化させて、2 段目の反応速度定数を大きくした。次に、反応物 A の濃度の次数についても Reaction type 3 と 4 の複合反応を用いて同様の検討を行った。

1.5.1 C_B の次数の影響

まずは、各段階の反応速度定数比を 1 にした場合について C_B の次数の影響を検討する。図 1.5 は、Reaction type 2 について $k_1 = k_2 C_{B0} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ での x_A に対する Y_R の関係を示したものである。この条件下では、 Y_R と x_A の関係は、図 1.3 で示したように、Reaction type 1 における関係と類似している。しかし、同じ ϕ では、Reaction type 2 のほうが Reaction type 1 よりも R の選択率が高い。Mixed での Y_R の最大値を比較すると、この反応系では 0.57 であるのに対して、Reaction type 1 では 0.36 である。これは、B の初期濃度が同じで、Reaction type 2 のほうが 2 段目の B の反応次数が高く、反応の進行に伴う C_B 減少による 2 段目の速度低下への影響が大きいため、2 段目の選択性（S の選択率）が低下するからであると考えられる。

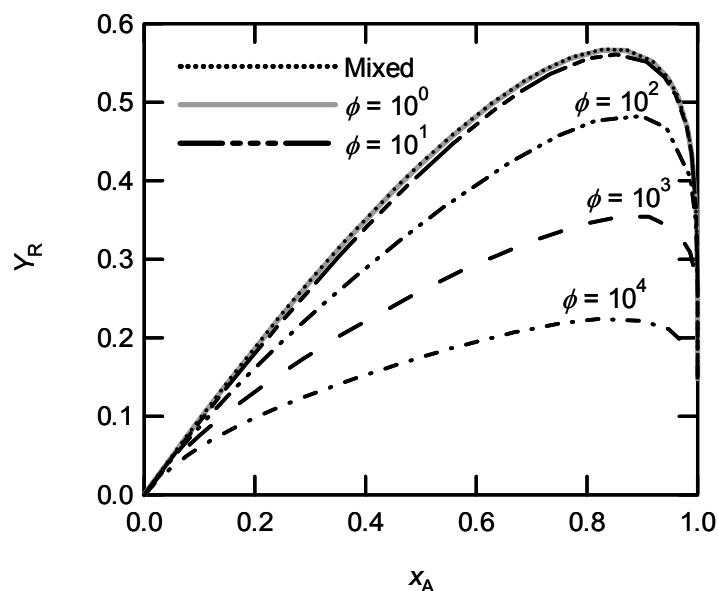
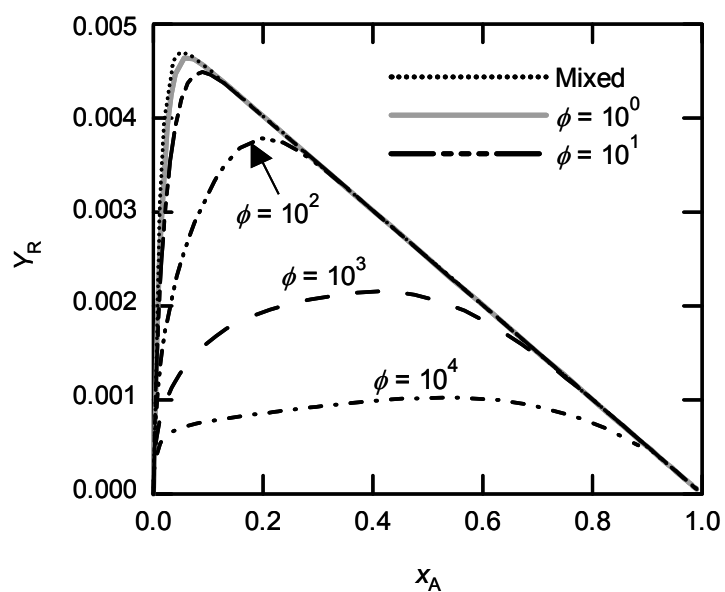
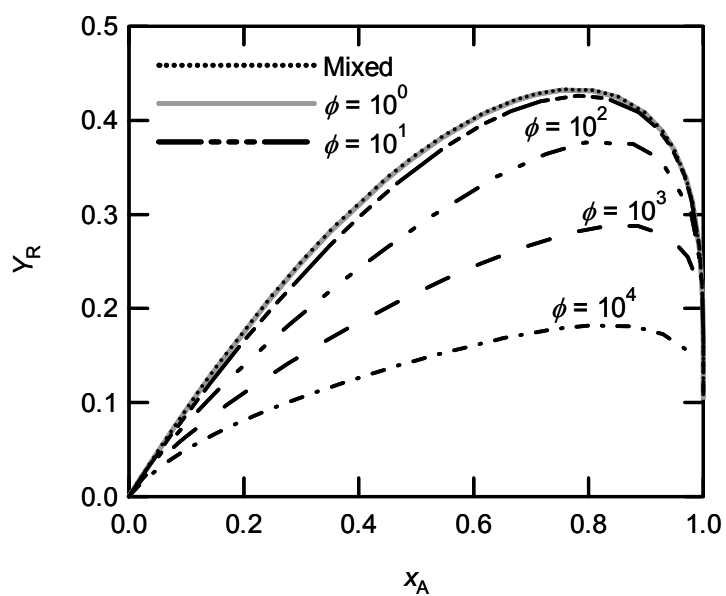


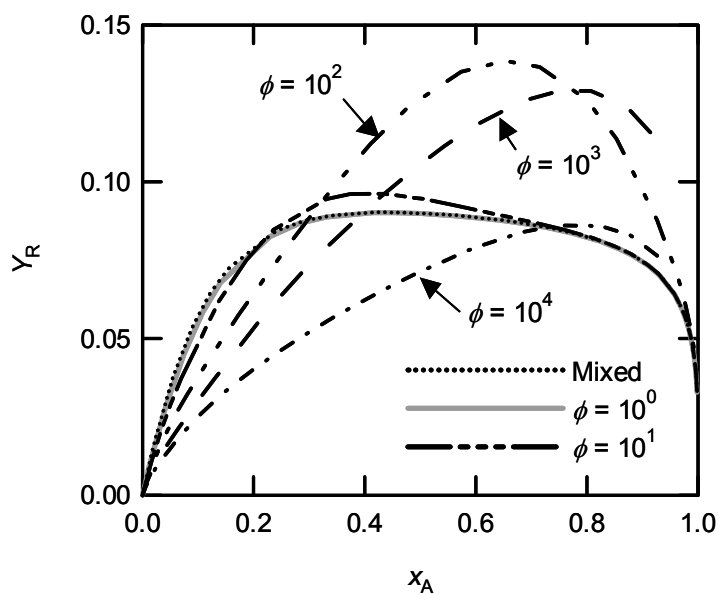
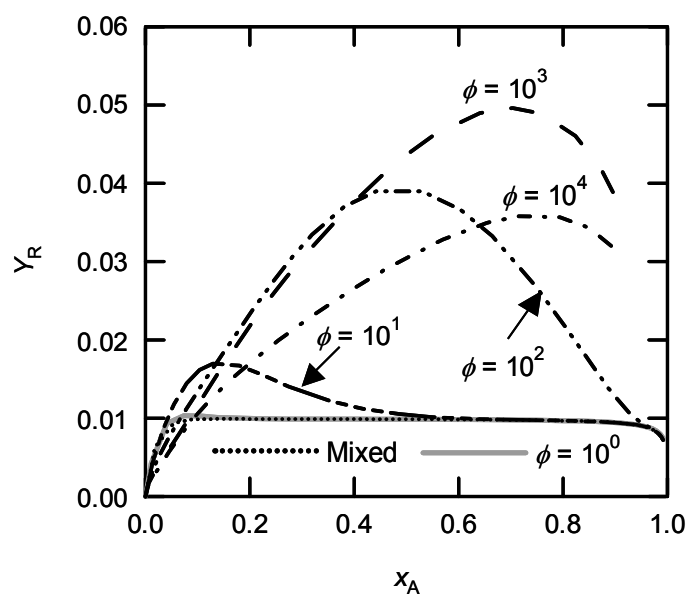
図 1.5 Reaction type 2, $k_2 C_{B0}/k_1 = 1$ での ϕ による R の収率の変化

次に、2 段目の反応速度定数を 1 段目よりも大きくして反応速度定数比を変えた場合について考察する。1 段目の反応速度定数の値は先ほどと同様である。この場合、2 段目の反応は 1 段目よりも相対的に拡散律速に近くなる。図 1.6 は 1 段目の反応速度定数に対する 2 段目のその比を大きくした場合、つまり、Reaction type 1 では $k_2/k_1 = 200$ 、Reaction type 2 では $k_2 C_{B0}/k_1 = 2, 20, 200$ の 3 通りとした場合において、薄層流体セグメントの幅を広くすることで ϕ を増加させたときの Y_R と x_A の関係を示したものである。Reaction type 1 の結果を図 1.6(a) に、Reaction type 2 のそれぞれの反応速度定数比に対する結果を図 1.6(b-1)–(b-3) に示した。

Reaction type 1 では、反応速度定数の比が変わっても、図 1.2 のときと同様に ϕ が大きくなる（薄層の幅が広がる）ほど、 Y_R は低下する傾向がみられた。ただし、Mixed と $\phi = 10^4$ の Y_R の最大値における差は 5 倍程度となり、 $k_2/k_1 = 1$ のときよりも差が小さくはなっている。1 段目と 2 段目の B の反応次数が同じこの反応系では、反応速度定数の比が変わって 2 段目の反応が 1 段目に比べて相対的に拡散律速に近づくことよりも、図 1.3 で示した拡散距離の影響のほうが R の生成において強く現れていることをこの結果は示唆している。

Reaction type 2 では、 $k_2 C_{B0}/k_1 = 2$ では、図 1.5 と同じように、 ϕ が大きくなるにつれて Y_R は低下していった。しかし、 $k_2 C_{B0}/k_1 = 20$ では $\phi = 10^2$ のオーダーまで、 $k_2 C_{B0}/k_1 = 200$ では $\phi = 10^3$ のオーダーまでは目的生成物の収率は高くなっていく。 $k_2 C_{B0}/k_1 = 20$ のときは、Mixed と比べて、同一 x_A に対する Y_R が最大で 1.5 倍、 $k_2 C_{B0}/k_1 = 200$ では、同様に比較して最大で 5 倍ほど Y_R が大きくなる。これは、2 段目の反応が 1 段目の反応に比べて速度定数の比から拡散律速に近いのに加えて、図 1.7 に示すように、次数の高い反応ほど、濃度による反応速度への影響が大きくなり、反応物がよく混合された領域、つまり A と B の界面付近でしか反応が進まない傾向がより強くなるからである。薄層の幅が広がるほど、反応物がよく混合された領域の体積が反応器全体に占める割合は小さくなるので、反応次数が高い R を消費する反応よりも反応次数の低い R を生成する反応のほうが有利となる。この結果から、複合反応の反応次数と反応速度定数によっては、薄層流体セグメントによって反応流体を供給したほうが目的生成物の収率を高めることができることが示唆される。ただし、薄層の幅が非常にならんと反応物の拡散混合に時間がかかるようになり、図 1.8 に示すように反応そのものの進行が遅くなってしまう。さらに薄層幅が広がって拡散律速に近づき、 $k_2 C_{B0}/k_1 = 20$ では $\phi = 10^3$ 、 $k_2 C_{B0}/k_1 = 200$ では $\phi = 10^4$ になると R の収率が低下しはじめる。これは、 ϕ が非常に大きいと 1 段目も拡散律速になり、図 1.3 でも示したように、1 段目のほうが 2 段目よりも拡散距離が長いため、これらの ϕ の領域では、反応次数よりも、この拡散距離の差のほうが 2 段目の反応の選択率に強く影響するようになると考えることで説明できる。以上のことから、2 段目の反応速度定数が大きくなってくると、同一 x_A に対する Y_R を最大にする $\phi (W)$ が存在することになる。2 段目の反応速度定数が大きいほど、2 段目が拡散律速になる効果が強くなるため、1 段目が拡散律速になる効果が相対的に強くなっていく $\phi (W)$ が大きくなり、 $k_2 C_{B0}/k_1 = 200$ のときのほうが 20 のときよりも大きい ϕ で Y_R が低下しはじめることになる。このように Y_R を最大化する ϕ は反応速度定数の比に依存する。Reaction type 2 に関する以上の議論を図 1.9 に整理した。

(a) $k_2/k_1 = 200$ (Reaction type 1)(b-1) $k_2 C_{B0}/k_1 = 2$ (Reaction type 2)図 1.6 2 段目の反応の反応速度定数を 1 段目よりも大きくした場合の C_B の次数による影響

(b-2) $k_2 C_{B0}/k_1 = 20$ (Reaction type 2)(b-3) $k_2 C_{B0}/k_1 = 200$ (Reaction type 2)図 1.6 2 段目の反応の反応速度定数を 1 段目よりも大きくした場合の C_B の次数による影響 (続き)

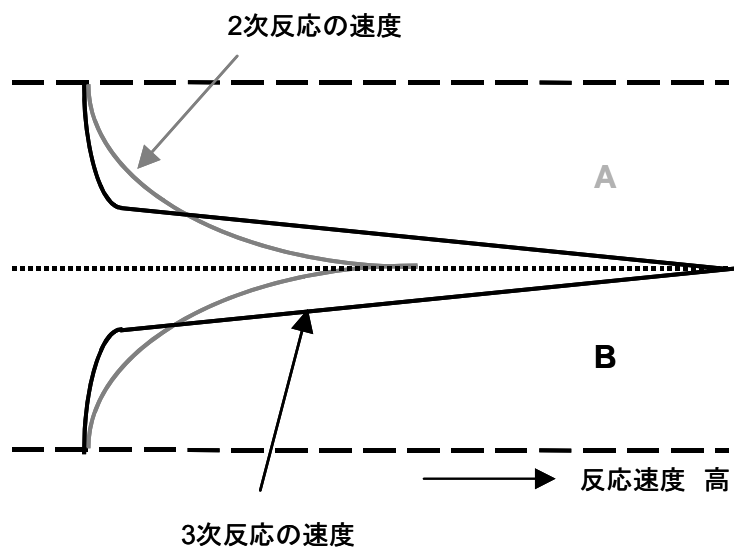


図 1.7 反応次数による反応器内の反応速度分布の違い

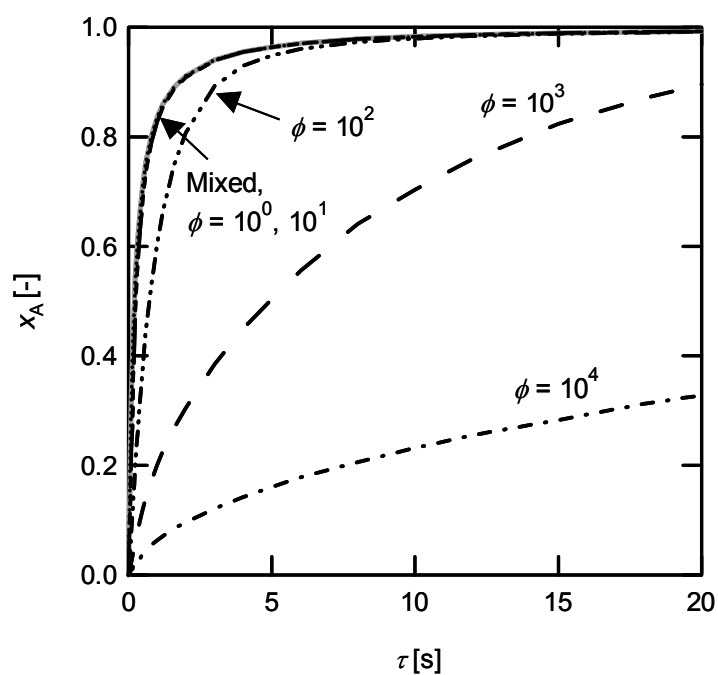
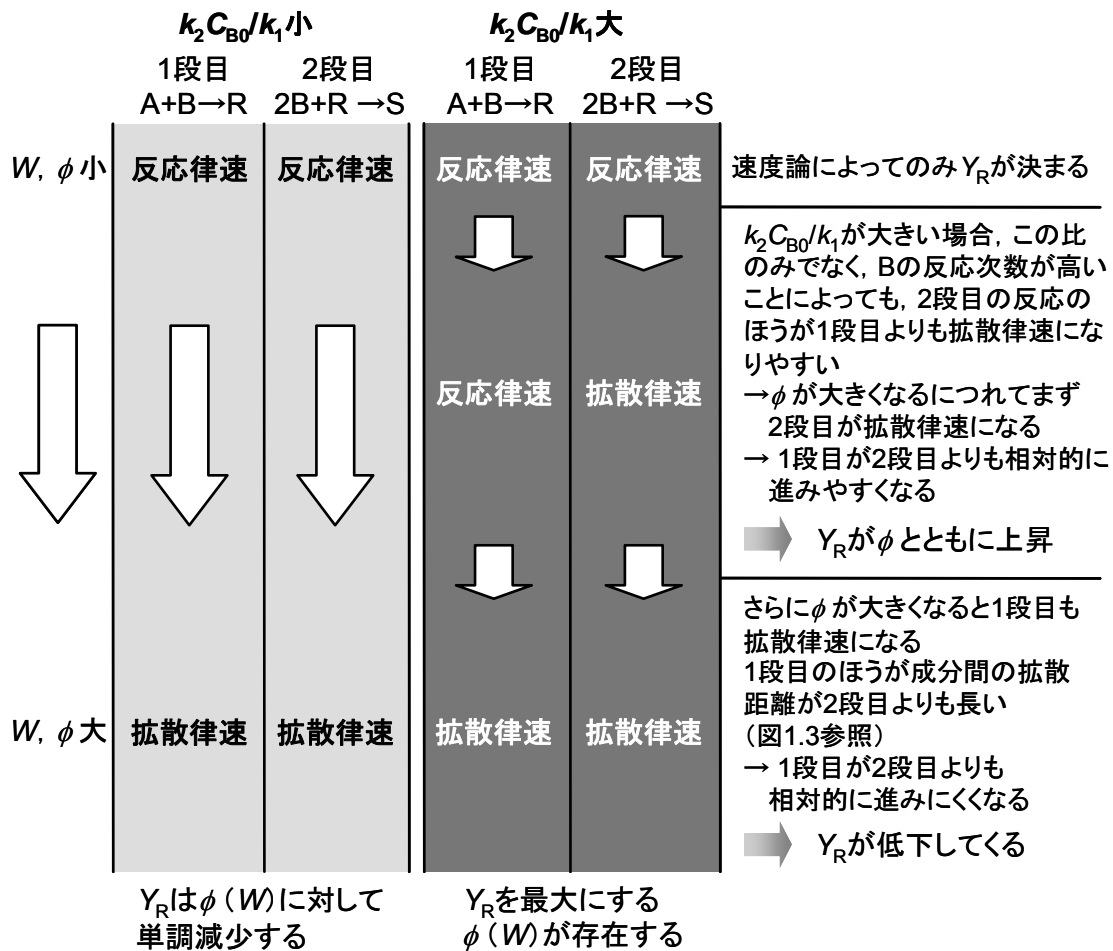


図 1.8 平均滞留時間 τ に対する A の反応率 x_A の関係 (Reaction type 2, $k_2 C_{B0}/k_1 = 200$)

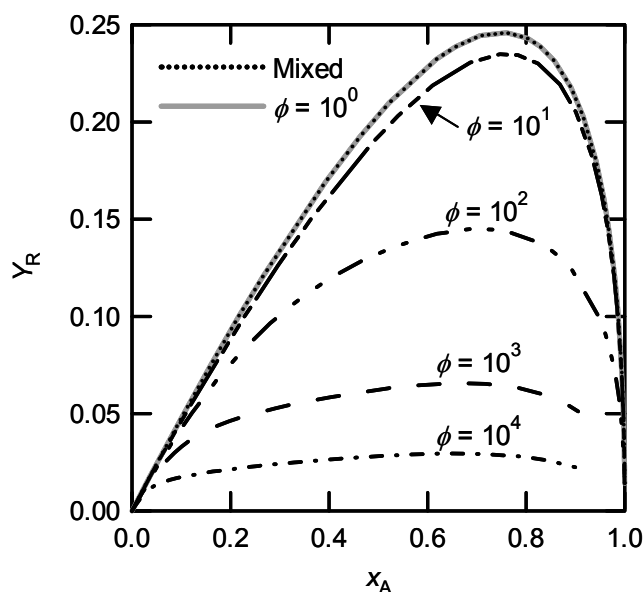
図 1.9 Reaction type 2 での $\phi \cdot W$ と Y_R の関係のまとめ

1.5.2 C_A の次数の影響

今度は、前節の検討を C_A について行う。まずは、各段階の反応速度定数比が 1、つまり、Reaction type 3 では、 $k_1 = k_2 = k_3 = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、Reaction type 4 では、 $k_1 = k_2 = k_3 C_{B0} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ である場合について考察する。図 1.10 は、薄層の幅を広くして ϕ の値を大きくしていったときの Y_R と x_A の関係を示したものである。Reaction type 3 の結果は図 1.10(a) に、Reaction type 4 の結果は図 1.10(b) に示した。 C_B についての検討したときと同様に、両者の複合反応ともに、 ϕ が大きくなるほど、同じ x_A に対する Y_R は低くなっている。また、Reaction type 4 については、反応物 B が先に完全に反応してしまい x_A は 1.0 に到達していない。これは次のように説明できる。今、 $k_1 = k_3 C_{B0} = k_3 C_{A0}$ (表 1.2 から $C_{B0} = C_{A0}$) なので、1 段目と 3 段目の反応器入口における反応速度は同じである。3 段目の反応のほうが反応次数が高いため、反応の進行による反応速度の減少が 1 段目に比べて大きい。このため、1 段目の反応のほうが反応器内で有利に進み、1 段目で R がよく生成すれば 2 段目もよく進む。その結果、1 段目

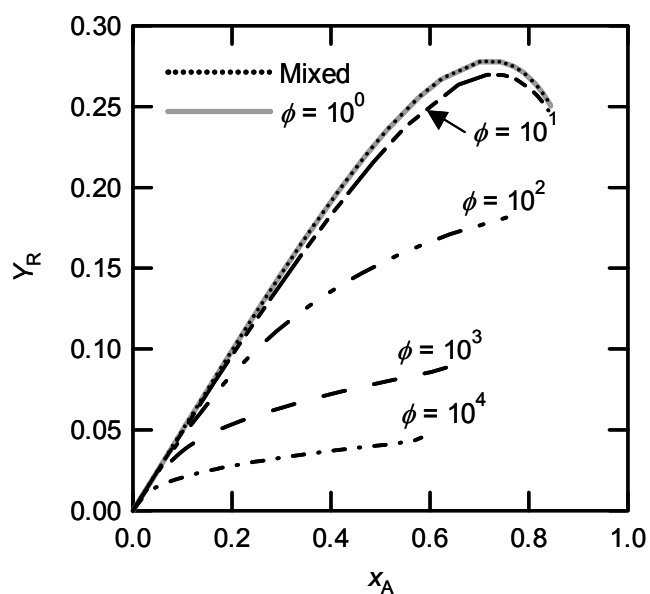
と2段目の総括反応 $A + 2B \rightarrow S$ による B の消費が有利になり、 A と B はモル比 1:1 で供給されているので A が残っているうちに B が完全に消費されてしまうのである。さらに、 ϕ が大きくなるほど x_A の最終値は小さくなっている。この結果は、 ϕ が大きくなるほど、Reaction type 4 の3段目の反応に比べて、1段目の反応がより有利に進むようになり、反応物 A に対する反応物 B の消費が大きくなることを示している。薄層幅が広がるほど、反応次数の低い反応が有利に進むようになることは、 C_B について検討したときと同様である。

次に、3段目の反応が他の段階よりも速い場合について考える。図 1.11 は、Reaction type 3 では $k_3/k_1 = 200$ 、Reaction type 4 では $k_3 C_{B0}/k_1 = 200$ とした場合において、薄層の幅を変えたときの Y_R と x_A の関係を示したものである。1段目・2段目の反応速度定数は、両複合反応で $k_1 = k_2 = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ のままである。この図の結果は定性的に図 1.6 の結果と類似している。3段目の反応が反応物 A について1次である Reaction type 3 については、薄層の幅が広がるほど Y_R は下がった。3段目の反応が A について2次である Reaction type 4 については、 $\phi = 10^1$ まで薄層の幅が広がるほど Y_R が上がったあと、それ以上に ϕ が大きくなると Y_R は下がる傾向が見られた。これまでの考察から、目的生成物を消費する反応の反応次数と反応速度定数が目的生成物を生成する反応のものよりも高い複合反応では、薄層の幅が広がるほど Y_R が上がる範囲があり、 Y_R を最大にする W が存在することがわかる。ただし、薄層の幅が広がるほど反応の進行は遅くなる。



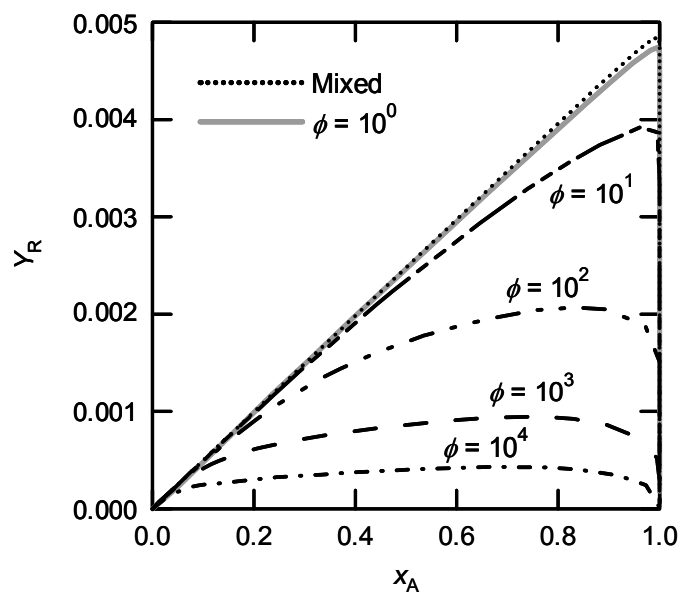
(a) $k_1 = k_2 = k_3 = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Reaction type 3)

図 1.10 各段階の反応速度定数を同一にした場合の C_A の次数による影響



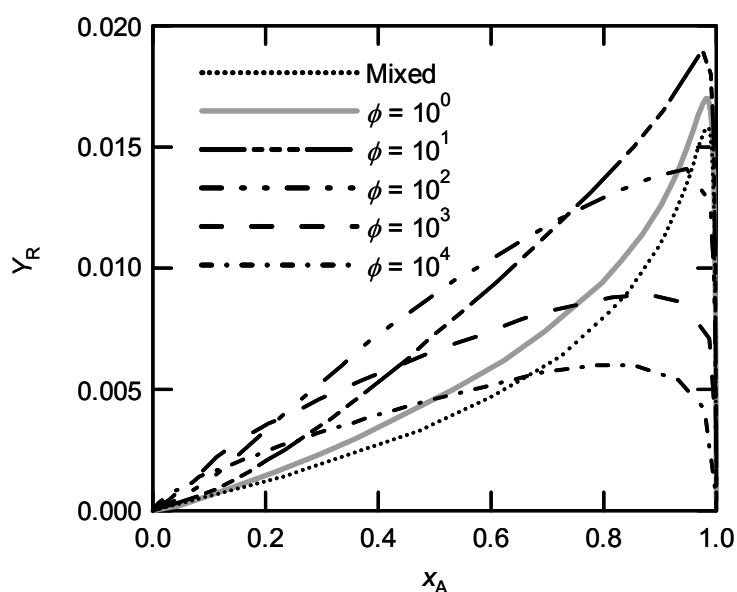
(b) $k_1 = k_2 = k_3 C_{B0} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Reaction type 4)

図 1.10 各段階の反応速度定数を同一にした場合の C_A の次数による影響 (続き)

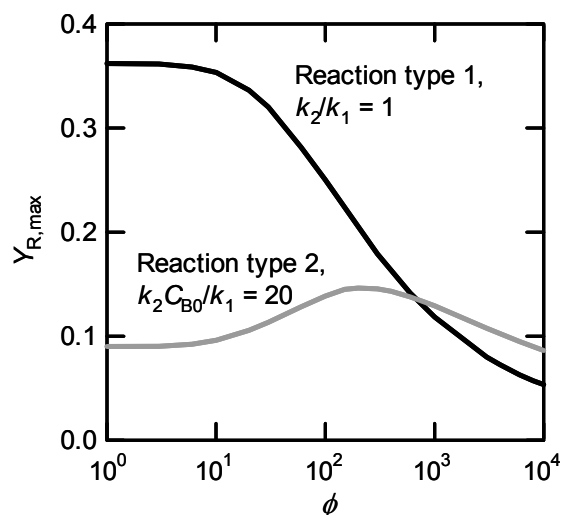


(a) $k_3/k_1 = 200$ (Reaction type 3)

図 1.11 3 段階の反応速度定数を他の段階よりも大きくした場合の C_A の次数による影響

(b) $k_3 C_{B0}/k_1 = 200$ (Reaction type 4)図 1.11 3 段目の反応速度定数を他の段階よりも大きくした場合の C_A の次数による影響 (続き)

1.4 節と本節の結果から、流体セグメントで反応流体を反応器に供給することの利点を二つ挙げることができる。一つ目は、流体セグメントを小さくすることで分子拡散による混合を素早く行い、速い反応の生産速度・収率・選択率を上げることができることである。図 1.12 は、CFD シミュレーションから求めた、 ϕ による R の最大収率 $Y_{R,max}$ の変化を示している。ここでは例として、Reaction type 1 ($k_2/k_1 = 1$) と Reaction type 2 ($k_2/k_1 = 20$) のものを示した。この図からわかるように、Reaction type 1 のような反応系では、 ϕ が小さくなり混合が速くなるほど R の最大収率が上がるため、微小な流体セグメントによる混合が有効といえる。操作性を考えると必要以上に流体セグメントを小さくするのは好ましくないため、図 1.4 でも示したように、反応律速条件に入りはじめる ϕ の値に相当する流体セグメントのサイズを選ぶことになる。二つ目は、複合反応の反応次数・反応速度定数によっては、混合速度を遅く制御して目的生成物の収率・選択率を上げることができる場合があり、流体セグメントのサイズを設計することでこのような反応系に最適な混合速度を柔軟に実現できることである。たとえば、図 1.12 から、Reaction type 2 ($k_2 C_{B0}/k_1 = 20$) では、 $\phi = 2 \times 10^2$ で $Y_{R,max}$ が最大になるため、この無次元数の値に合わせて流体セグメントのサイズを決めればよい。この二つ目の流体セグメントの利点は、流体セグメントで原料が供給されるマイクロリアクターに特有のものである。従来の攪拌層型反応器では混合効率の制御は困難であるのに対して、マイクロリアクターでは、流体セグメントのサイズを任意に変えて、所与の目的を満たす混合が可能な反応器とすることができる。

図 1.12 ϕ による R の最大収率の変化

1.6 結言

本章では流体セグメントによって反応流体の混合を行う反応器について、反応器を 2 次元にモデル化して CFD シミュレーションを行った。この結果から、薄層流体セグメントで反応流体を混合することの利点を二つ挙げることができる。一つ目は、薄層の幅を狭くすることで分子拡散による混合を素早く行えることである。これは、本章の例の多くがそうであったように、一般的な逐次・並列反応の中間生成物収率・選択率を向上させるのに有効である。二つ目は、複合反応の反応次数・反応速度定数によっては、混合効率を遅く制御して目的生成物の収率・選択率を上げることができる場合があり、流体セグメントのサイズを設計することでこのような反応系や生産要求に最適な混合効率を柔軟に実現できることである。この利点は、層流の精緻な流れの下で、流体セグメントを用いて反応流体が供給されるマイクロリアクターに特有のものである。従来の攪拌層型反応器では混合効率の制御は困難であるのに対して、マイクロリアクターでは、薄層セグメントの大きさを任意に変えて、所与の目的を満たす混合が可能な反応器とすることができる。

本章では反応器を 2 次元にモデル化したが、次章ではより実際の反応器に近い 3 次元に反応器のモデル化を拡張する。その拡張によって考慮できるようになる流体セグメントの設計因子の混合性能への影響を調べ、その関係を整理する方法を考察していく。

文献

- 1) Chella, R. and J. M. Ottino, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 551–567 (1984).
- 2) Lee, C. S., J. J. Ou and S. H. Chen, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 53–61 (1987).

- 3) Clifford, M. J., E. P. L. Roberts and S. M. Cox, *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 1791–1801 (1998).
- 4) Ou, J. and W. E. Ranz, *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1005–1013 (1983).
- 5) Ottino, J. M., *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1377–1391 (1980).
- 6) Ou, J. and W. E. Ranz, *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1015–1019 (1983).
- 7) 橋本健治；反応工学，改訂版，p. 226，培風館（1993）.
- 8) Fogler, H. S.; Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th ed., p. 770, Pearson Education, Upper Saddle River, USA (2005).
- 9) Levenspiel, O.; Chemical Reaction Engineering, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, USA (1998).
- 10) Fluent 6.2 User's Guide, Fluent inc., Lebanon, USA (2005).
- 11) Patankar, S. V. 原著，水谷幸夫，香月正司 訳；コンピュータによる熱移動と流れの数値解析，北森出版（1985）.
- 12) Bourne, J. R., O. M. Kut, J. Lenzner and H. Maire, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1761–1765 (1990).
- 13) Suga, S., A. Nagaki and J. Yoshida, *Chem. Commun.*, 354–355 (2003).

第 2 章

幾何設計因子を考慮した流体セグメントの設計法

2.1 緒言

前章では 2 次元の CFD シミュレーションを用いて、薄層の流体セグメントのみを対象としてきた。精緻な流れを形成できるマイクロ流路では、反応器入口形状を任意に変えることで、薄層幅だけでなく流体セグメントの配列や形状といった幾何設計因子も反応制御因子として利用できる。これまでの流体力学の分野で、流路断面形状の流動や摩擦係数への影響を調べている研究もある^{1,2)}。これらの研究では、円形だけでなく、三角形・長方形・台形・六角形が断面形状として採用されており、この形状が摩擦係数に影響することが示されている。この結果からも、流路形状、さらにはそれによって決まる流体セグメントの幾何設計因子は反応器の性能にも影響しうると考えられる。したがって、複合反応の目的生成物収率・選択率を最大化するための流体セグメントの設計を行うためには、この目的を満たす流体セグメントの幾何設計因子決定法が必要になる。そこで、本章では前半でまず、2 次元シミュレーションを 3 次元に拡張して、流体セグメント幾何設計因子（配列・アスペクト比・形状）と混合性能や生成物収率との定性的な関係を調べた。後半では、前章と本章前半の内容を発展させて、流体セグメントの形状や配列といった幾何設計因子の生成物収率・選択率への影響を表現する二つの無次元数を導入するとともに、その無次元数の決定法を提案した。無次元数には、拡散速度に対する反応速度の比に基づいて、その中に代表長さとして反応器断面の 2 次元方向の平均拡散距離を導入した。次に、CFD シミュレーションを利用して、提案した無次元数の流体セグメント設計パラメータとしての有効性を検証した。

2.2 流体セグメントの幾何設計因子と CFD シミュレーションの方法

流体セグメントの幾何設計因子を CFD シミュレーションの方法とともに説明していく。ここでは設計因子として、反応器入口での流体セグメントの配列、アスペクト比、断面形状を考える。アスペクト比変更については、反応器入口での断面形状が長方形の流体セグメントの幅一定で高さを変えることで、または流体セグメントの断面積一定で幅を狭くして高さを変えることで行った。

具体的に流体セグメントの幾何設計因子を示すために、図 2.1 に 3 次元の反応器の入口断面に流体セグメントで原料が供給される反応器の一例を示した。xy 平面が反応器入口断面に対応し、z 軸は軸方向に対応する。反応物 A と B の反応流体を流体セグメントに分割してから反応器に供給する。反応器では、拡散によってのみ混合し、反応が起こる。A と B の界面から、拡散混合が進んでいき、反応が起こる。CFD シミュレーションの簡略化のために、この手前にある反応流体を分割するための流路の影響は省略している。よって反応器入口の流体セグメントの断面を通じて反応流体が反応器に供給されるものとする。図 2.1 の反応器では、流体セグメントの幾何設計因子は、反応器入口断面において 2 次元に周期的に配列され、アスペクト比は H/W (常に 1 以上になるように決める、 $H > W$ とする)、断面形状は長方形である。

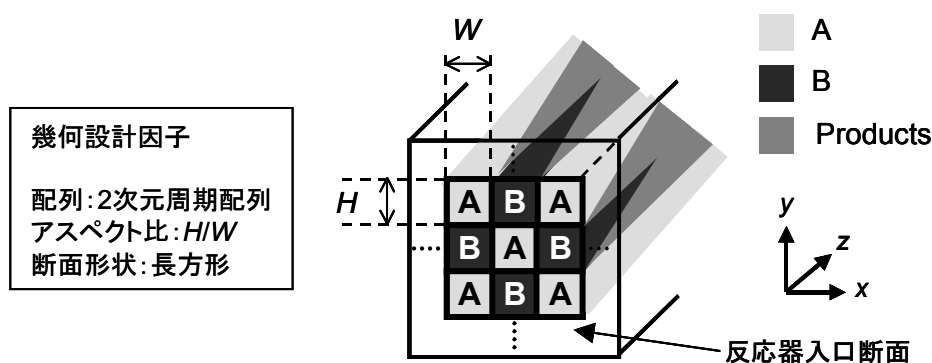
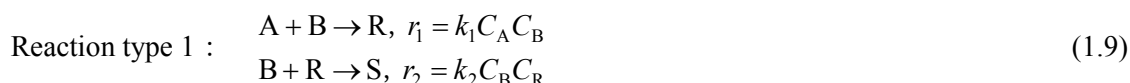


図 2.1 3 次元反応器での流体セグメント設計因子

本章前半のシミュレーションでは以下の条件に固定して計算を行った。反応系は、第 1 章の式(1.9) で示した Reaction type 1 の複合反応を採用した。R を目的生成物、S を副生成物とする。



ここで、 r_i は i 段目の反応速度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$], k_i は i 段目の反応速度定数で、とくに断らないかぎり $k_1 \cdot k_2$ とともに $1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, C_j は成分 j のモル濃度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$], 反応次数は、1 段目、2 段目の反応とともに各成分について 1 次、全体で 2 次である。反応器入口で A と B はモル比 1 : 2 で供給され、流体セグメント内の各原料の初期濃度は $C_{A0} = 27.7 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $C_{B0} = 55.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。また、反応器内の流れは層流であり、各流体セグメントから反応流体が同一の流速 $0.0005 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で流入してくるものとし、反応器長さ L は 1 cm , 反応流体の反応器内平均滞留時間 τ は 20 s とした。軸方向の拡散の影響を示す無次元数 (vessel dispersion number) D/uL は 2×10^{-4} であり、ここでも軸方向への拡散による混合の影響は非常に小さい

3). なお、反応による物性の変化は考慮しておらず、すべての成分の物性は同一とし、密度： $998.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、粘度： $0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、拡散係数： $10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ とした。運動量保存式・各成分の保存式は2次精度風上差分法、圧力と速度のカップリング方程式は SIMPLE 法を用いて解いている。以上の条件と以下に示していく幾何設計因子の流体セグメントで原料を供給する反応器について CFD シミュレーションを行い、反応器内の原料・生成物の濃度分布を計算した。ここでは、 xy 断面内の質量平均組成から、 Y_R と x_A の関係を求め、混合性能の指標とした。第1章で示したように、この反応系では混合が速いほど R の収率・選択率は向上する。

2.2.1 配列

まず、図 2.2 に示すように正方形断面の流体セグメントの配列方法の違いによる混合性能・R の収率への影響を検討した。ここでは、同図に示すように、1 列に周期的に配置した場合、2 列に周期的に配置した場合、2 次元に周期的に配置した場合の 3 通りについて、一辺の長さが $100 \mu\text{m}$ の正方形断面形状を反応器入口でもつ流体セグメントを配列したときの反応器内における複合反応の原料と生成物の濃度分布を計算した。

CFD シミュレーションは次の設定のもと実行した。図中の破線部が周期境界に対応し、1 列周期配列のときは高さ方向の中央を図中に点線で示した対称境界として計算領域を半分になっている。計算領域は 1 列周期配列では周期境界・対称境界・流路の壁に囲まれた空間、2 列周期配列では周期境界・流路の壁に囲まれた空間、2 次元周期配列では周期境界に囲まれた空間になる。計算領域の離散化は直方体メッシュで行っており、総メッシュ数は、1 列周期配列は 40,000、2 列周期配列は 80,000、2 次元周期配列は 80,000 とした。

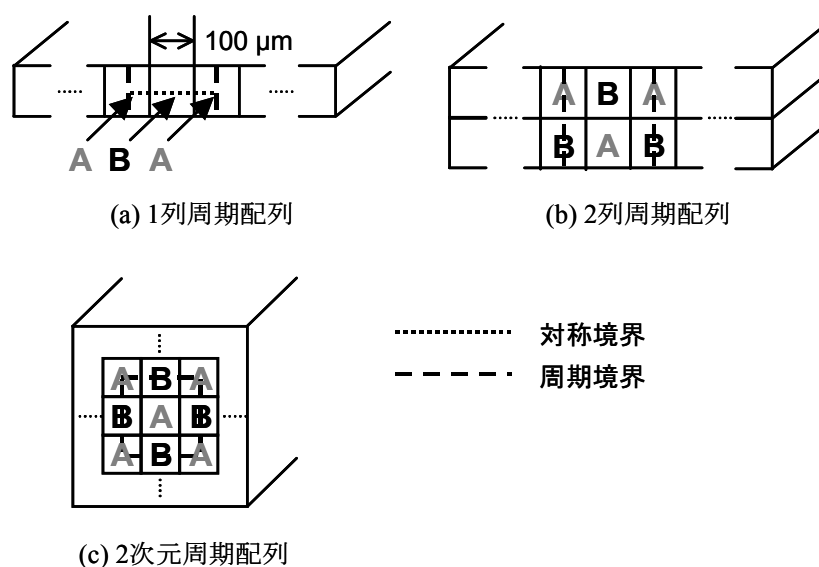


図 2.2 流体セグメントの配列

2.2.2 アスペクト比

2次元の薄層から3次元の長方形の薄層へとCFDシミュレーションを拡張した場合、流路の高さ方向も考慮できるようになる。このため、薄層の幅に対する高さの比（アスペクト比）の影響も調べる必要がある。本節では、流体セグメントの配列を図2.2(c)で示した2次元周期配列とし、反応器入口での断面形状を長方形として、そのアスペクト比と混合性能、 R の選択率の関係を求めた。アスペクト比は、流体セグメントの幅を一定にして高さのみを変化させた場合と流体セグメントの断面積が一定になるように幅・高さを変えた場合について検討した。

(a) 流体セグメントの幅を一定にして高さを変えた場合

ここでは、長方形のセグメントについて幅 $100\ \mu\text{m}$ で一定とし、図2.2(c)のように流体セグメントは2次元周期配列されているものとする。ただし、断面形状は図2.3に示したように、アスペクト比によって変わる。流体セグメントの高さは、アスペクト比1のとき $100\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比4のとき $400\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比16のとき $1600\ \mu\text{m}$ とした。CFDシミュレーションを行った計算領域は、周期境界に囲まれた空間になる。計算領域は80,000の直方体メッシュで離散化した。

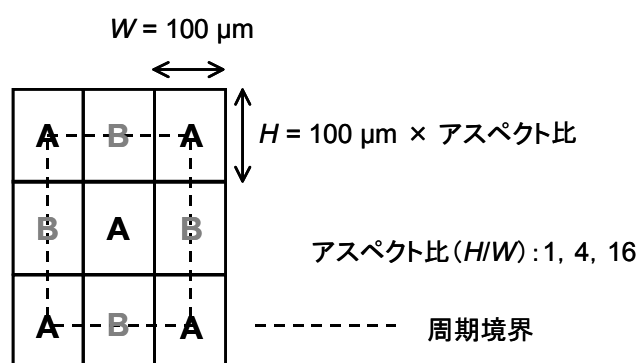


図 2.3 長方形断面をもつ流体セグメントのアスペクト比変更（幅一定）

(b) 流体セグメントの断面積を一定にして幅・高さを変えた場合

(a) では、流体セグメント幅を一定にして高さを変えたために各流体セグメントの面積が深さとともに変化していたが、今度は図2.4のように面積が一定になるように流体セグメントの深さ・幅を変更してみる。アスペクト比は1, 4または16の3通りに変化させた。各アスペクト比における流体セグメントの長方形断面のサイズは、幅 $100\ \mu\text{m}$ ・深さ $100\ \mu\text{m}$ （アスペクト比1）、幅 $50\ \mu\text{m}$ ・深さ $200\ \mu\text{m}$ （アスペクト比4）、幅 $25\ \mu\text{m}$ ・深さ $400\ \mu\text{m}$ （アスペクト比16）とした。計算領域は直方体メッシュで離散化し、総メッシュ数は、2次元周期配列のときは80,000とした。

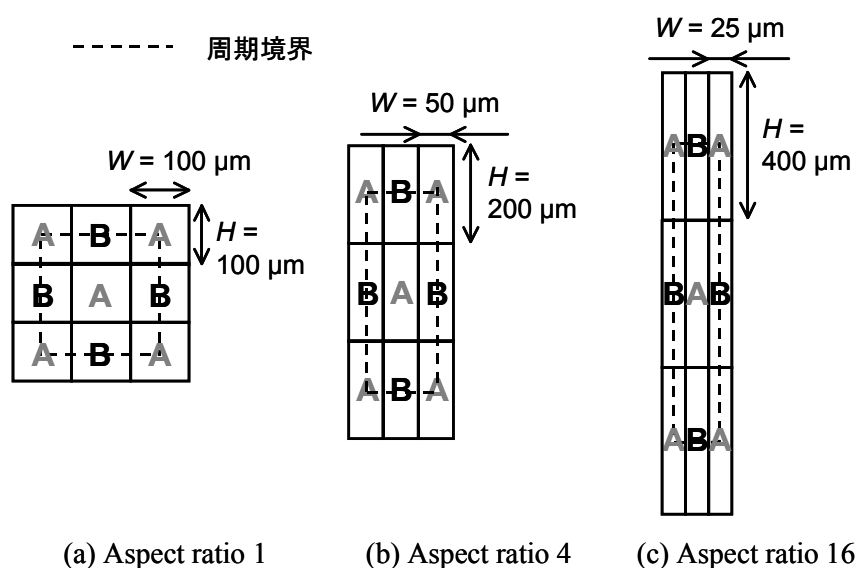


図 2.4 長方形断面をもつ流体セグメントのアスペクト比変更 (断面積一定)

2.2.3 反応器入口での断面形状

反応器入口での流体セグメントの断面形状としては、図 2.5 のように正方形以外に、平行四辺形・直角三角形・ジグザグ形状に流体セグメントを変えてシミュレーションを行った。正方形以外の流体セグメントの断面形状について、断面積は幅 W ・高さ H が $100 \mu\text{m}$ の正方形セグメントと同じになるようにした。いずれの断面形状においても、流体セグメントが一系列周期配列されている場合について計算を行った。ここではさらに各形状において、流体セグメントのサイズと反応速度定数の R の収率・選択率に対する影響を調べた。反応速度定数を 4 倍・流体セグメントの大きさを相似な形状のまま 2 分の 1 にしたときにもとのサイズ・反応速度定数の場合と R の収率・選択率に対応するかを調べた。図中の点線部は周期境界を表しており、太線部で示すように、ジグザグ形状では深さ方向の中央に対称境界を用いた。計算領域の離散化方法は表 2.1 に示すとおりとした。

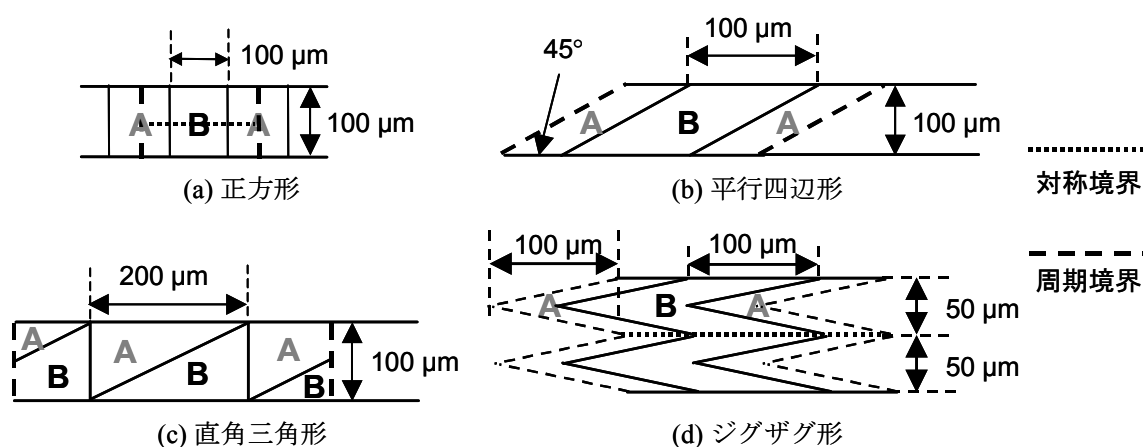


図 2.5 流体セグメントの断面形状 (断面積一定)

表 2.1 流体セグメントの断面形状を変えたシミュレーションでの離散化方法

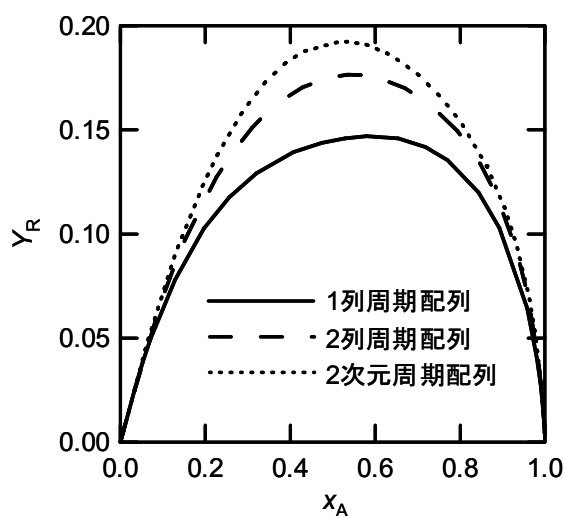
流体セグメント断面形状	メッシュ形状	総メッシュ数
正方形	直方体	40,000
平行四辺形	六面体	40,000
直角三角形	六面体	67,600
ジグザグ形	六面体	56,000

2.3 幾何設計因子の影響

2.2 節で示した流体セグメントの幾何設計因子である，配列・アスペクト比・断面形状と混合性能・ R の収率の関係について以下に考察していく．

2.3.1 流体セグメント配列の影響

図 2.6 は，それぞれのセグメント配列の反応器に対する Y_R と x_A の関係を示したものである．同一 x_A に対する Y_R ，つまり R の選択率は 1 列，2 列，2 次元周期配列の順に高くなっていく．これは，各配列において原料が拡散できる方向の多さから説明できる．図 2.7 は，それぞれの流体セグメントの配列で原料を供給したときに，反応器断面内で原料 B がどの方向に拡散できるかを示したものである．1 列周期配列のときは，幅方向にしか隣接した原料 A がないので，幅方向にしか原料 B は拡散できない．2 列周期配列になると，図 2.7(b) の位置の原料 B は，幅方向だけでなく下にも原料 A の流体セグメントが隣接しているので，下向きにも拡散できるようになり 1 列周期配列よりも混合が速く進む．この結果， R の選択率もより高くなる．2 次元周期配列になると，高さ方向には原料 B は上下に拡散できるようになるため，高さ方向の拡散距離が 2 列周期配列のときに比べて半分になる．このため，さらに混合が速くなり，3 種の配列の中で R の選択率が最大となる．

図 2.6 セグメント配列の Y_R と x_A の関係への影響

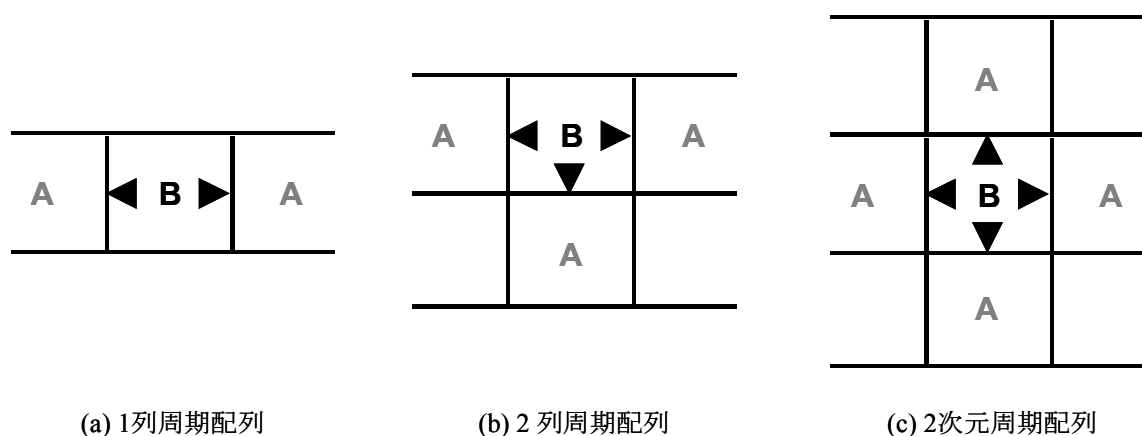


図 2.7 各流体セグメントの配列で原料を供給したときの反応器断面内の原料 B の拡散

2.3.2 長方形流体セグメントのアスペクト比の影響

次に、長方形の断面形状をもつ流体セグメントのアスペクト比の混合性能への影響を検討した。2.2.2 節でも述べたように、アスペクト比の変更方法について、流体セグメントの幅を一定にして深さを変えた場合と流体セグメントの断面積を一定にして深さを変えた場合に分けて結果を考察した。

(a) 流体セグメントの幅を一定にして高さを変えた場合

図 2.8 は、それぞれのアスペクト比の長方形断面をもつ流体セグメントで原料を供給する反応器内における Y_R と x_A の関係を示したものである。長方形断面の幅が一定であるので、アスペクト比が大きいほど反応器断面内の高さ方向の拡散距離が長くなることになる。この結果、アスペクト比が大きくなるほど混合性能が下がり、図 2.8 からわかるように R の収率が低下する。ただし、アスペクト比 4 と 16 の R の収率の差はアスペクト比 1 と 4 のときよりも小さい。この結果から、アスペクト比による混合性能への影響は、その比が大きくなるにつれて小さくなると考えられる。これは、幅方向の拡散距離は一定で、この向きの拡散速度は一定なので、幅方向に拡散すれば反応器断面全体で原料が混合したことになり、高さ方向の拡散距離がある一定以上に長くなっても、断面全体としての拡散混合速度に大きな影響を及ぼさないからである。この結果から、大きい断面積をもつ流体セグメントでも薄層状に細長くすれば、迅速に混合ができる上に、この流体セグメントを生成する流路断面積も大きくできるので、この流路にかかる圧力損失も抑えられると考えられる。

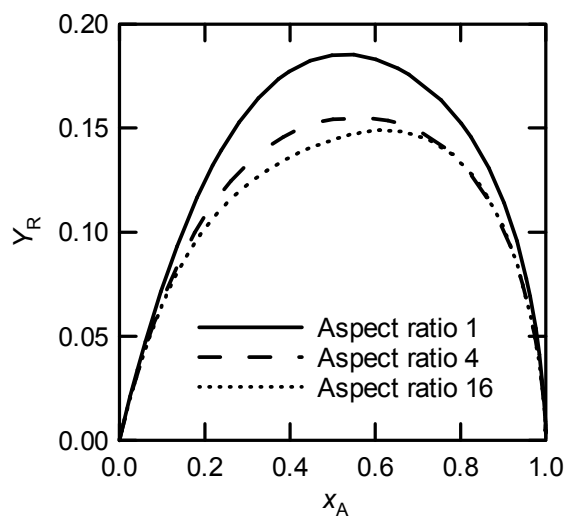


図 2.8 長方形流体セグメント断面のアスペクト比による Y_R と x_A の関係への影響（幅一定）

(b) 流体セグメントの断面積を一定にして幅・高さを変えた場合

図 2.9 は、流体セグメントの断面積を一定にしてアスペクト比を変化させたときの Y_R と x_A の関係をプロットしたものである。いずれの配列方法でも流体セグメントの幅が狭くなるほど Y_R が高くなった。断面積が一定なので、幅方向の拡散距離は短くなるが、深さ方向の拡散距離は長くなるにもかかわらず Y_R は増加している。拡散距離の短いほうの影響が強く現れて混合性能が向上していることをこの結果は示唆している。

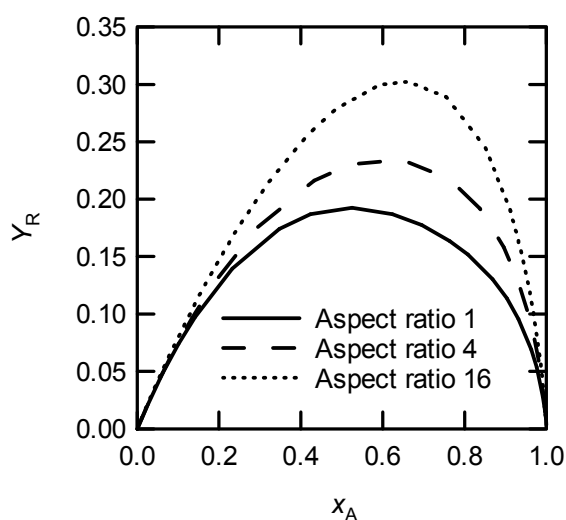


図 2.9 長方形流体セグメント断面のアスペクト比による Y_R と x_A の関係への影響（断面積一定）

2.3.3 流体セグメントの反応器入口での断面形状の影響

図 2.10 は、各断面形状の流体セグメントで原料を供給する反応器内での Y_R と x_A の関係である。セグメントサイズが同一の場合、正方形・平行四辺形・直角三角形・ジグザグ形の順に同一の x_A に対する Y_R は高くなっていく。この序列も原料が拡散できる向きが変わることから説明できる。図 2.11 に、それぞれの流体セグメントの断面形状で原料を供給したときに、反応器断面内で原料 B がどの方向に拡散できるかを示す。流体セグメントの断面形状が正方形のときは、幅方向にしか隣接した原料 A がないので、幅方向にしか原料 B は拡散できない。ほかの断面形状になると、2 次元方向に原料が拡散できるようになる。このため正方形よりも原料の混合が速くなり、R の選択率が上がる。ジグザグ形では A と B の界面が多く存在するので、幅・高さ方向の拡散距離が短くなり、混合性能・R の選択率が最も高くなる。

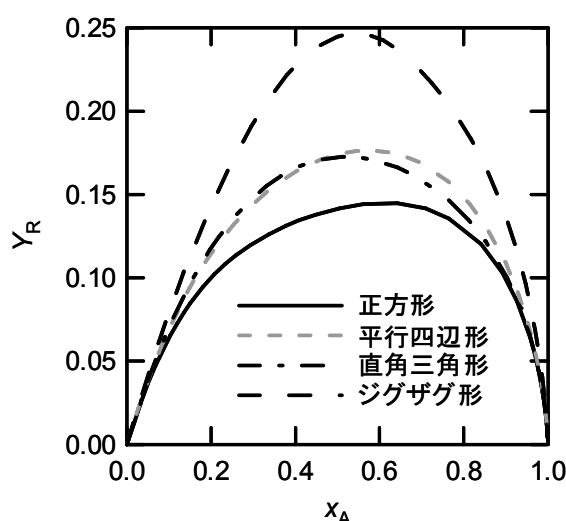


図 2.10 流体セグメント断面形状の Y_R と x_A の関係への影響

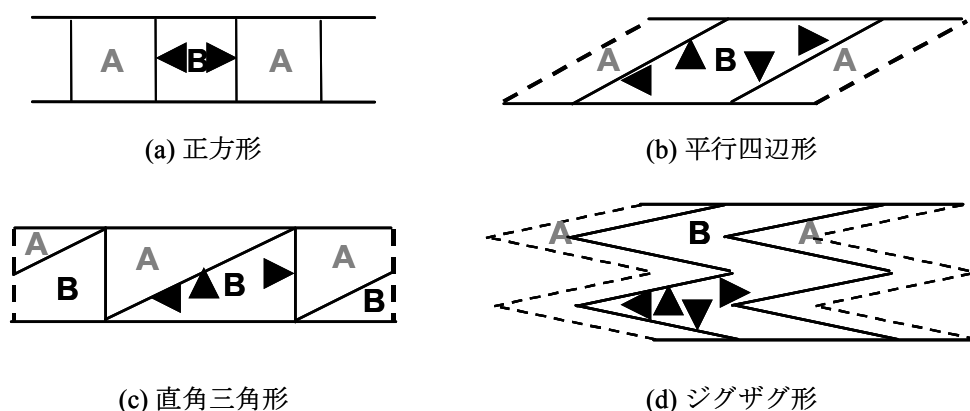


図 2.11 各断面形状の流体セグメントで原料を供給したときの反応器断面内の原料 B の拡散

次に、各形状において、流体セグメントのサイズと反応速度定数の反応進行に対する影響を検討する。図 2.12 は、各断面形状を相似に 2 分の 1 倍に縮小し、反応速度定数 k_1 , k_2 をそれぞれ 4 倍したとき (size0.5k4) と、サイズと反応速度定数がもとの値 (size1k1) の Y_R と x_A の関係の対応を示したものである。形状の大きさを相似に変化させるかぎり、この関係は対応していることがわかる。このことから、相似な形状間では、 Y_R と x_A の関係は反応速度 \times (サイズ)² に依存していると考えられる。正方形断面のとき以外では、わずかに Y_R に差があるのは、サイズを小さくして反応速度定数を上げた場合、非常に混合・反応が速く進むため、反応器入口付近での層流速度助走区間内で反応が進み、反応が進行する空間の速度分布の差による影響であると考えられる。すなわち、速度分布によってセグメントの形状が変わるため、混合・反応にも影響が現れる。速度分布が発達すると、反応流体が流路中央に集まるので成分間の高さ方向の拡散距離が短くなる。このため速度分布が発達してから反応が進むほうが、つまり、混合も反応も遅い場合のほうが R の収率が高くなる。正方形断面では深さ方向に相手の成分がないため、速度分布の発達の影響を受けないため、 Y_R が完全に一致する。速度助走区間の R の選択率への影響は本章の最後で詳しく考察する。

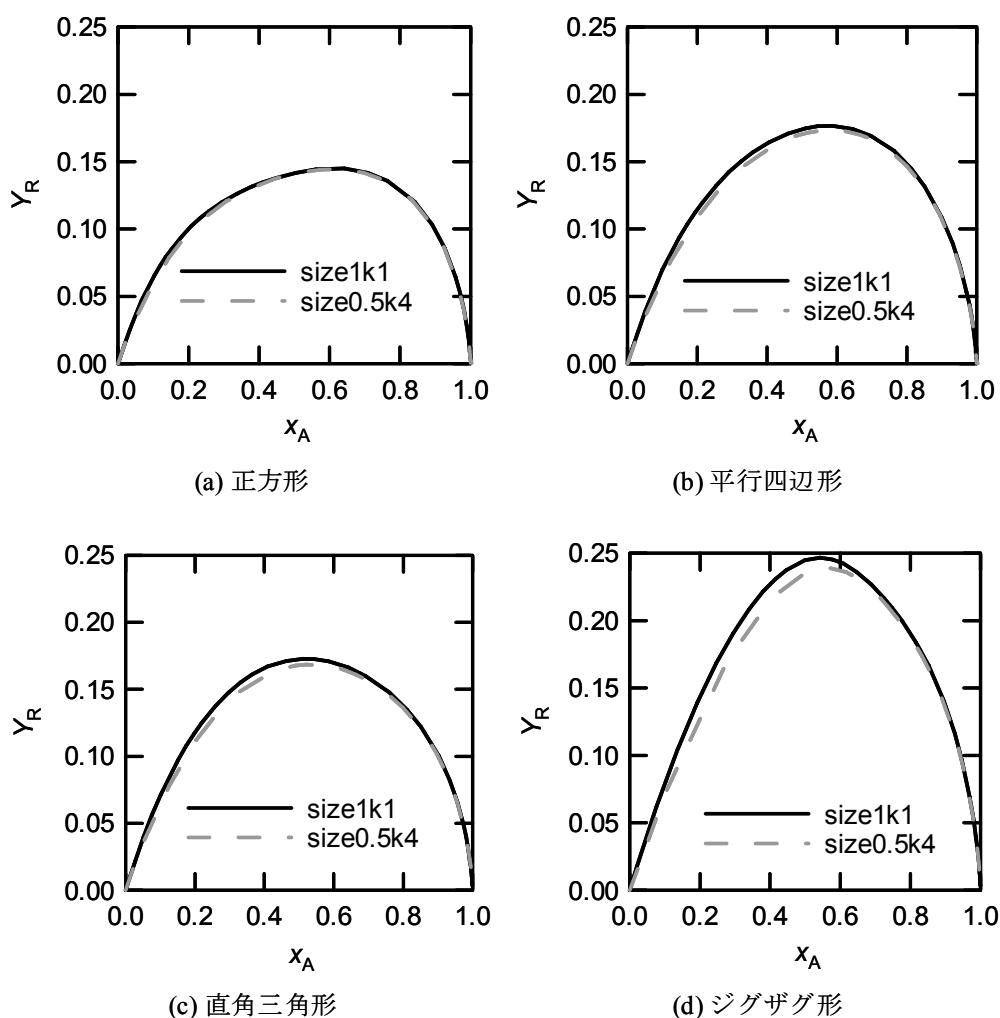


図 2.12 相似にサイズを小さくして反応速度定数を大きくしたときの Y_R の対応

以上、CFD シミュレーションにおける反応器のモデルを3次元に拡張した際に、新たに考慮することのできる流体セグメント幾何設計因子、配列、アスペクト比、断面形状の複合反応選択率への影響を示した。これら幾何設計因子はいずれも混合性能に大きな影響を及ぼすことがわかった。また、相似な断面形状であれば、反応速度 \times (サイズ)²が一定であれば Y_R と x_A の関係も一定になることがわかった。この結果から、拡散距離を代表する特性サイズを W_x として、Reaction type 1におけるRの選択率と混合性能の関係は、

$$\phi = k_1 C_{B0} W_x^2 / D \quad (2.1)$$

で整理できると予測される。断面形状ごとの特性サイズ（長さの次元をもつ量）を表現する方法がわかれば形状によらず無次元数だけで反応の進行を整理できると考えられる。ただし、長方形断面の流体セグメントで幅が一定で、高さを変えると Y_R も変わってくるという結果からもわかるように、この無次元数のみですべての幾何設計因子の混合性能を整理するのは困難であると推測できる。各設計因子を変えたときに考察したように、反応器の xy 断面内（軸方向に垂直な断面）を原料が2次元に拡散するため、特性サイズを W_x 、 W_y と2次元方向それぞれに求め、そのサイズのアスペクト比、つまり拡散距離のアスペクト比も導入する必要があると考えられる。次節からは、これら設計因子の混合性能・目的生成物選択率への影響を定量的に整理できる無次元数を導き、この無次元数を用いた流体セグメントの設計指針を述べる。

2.4 幾何設計因子と混合性能の関係を示す無次元数

本節では、まず反応器内の物質収支式から、幾何設計因子と混合性能の関係を示す無次元数を導出する。次に、無次元数と流体セグメントの幾何設計因子の一般的な対応を定義して、無次元数の決定法を説明する。さらに、配列や断面形状といった流体セグメントの幾何設計因子を変えたときに、無次元数をどのように決めるかを、例を挙げながら説明する。

2.4.1 無次元数の定義

原料を供給するための流体セグメントの断面形状が長方形で、流体セグメントが2次元に周期配列している反応器を用いて無次元数の定義を説明していく。この反応における流体セグメントの特性サイズは $W_x \cdot W_y$ をもつものとする。このサイズは拡散距離と関係があり、定義は後に述べる。ここでは、反応器入口断面での流体セグメントの配列と断面形状を幾何設計因子とする。アスペクト比は断面形状の中に含まれると考える。また、反応器内の流れは平坦な速度分布で近似する。実際のマイクロリアクターでは層流の速度分布が発達し、平坦になるのは流路中央部であり、ここでは、2次元配列では十分に広い断面を扱っていて、中央部を取り出して扱っていると考えられる。このように近似することで、まず幾何設計因子と拡

散混合速度の影響を抽出した．層流の速度分布がある場合の無次元数の妥当性については本章の最後で検証した．

反応器内では式(1.9) で示した Reaction type 1 が起こるものとする．この複合反応の鍵成分を $A \cdot B$ として，それぞれの成分についての反応器内の物質収支式は次のようになる．

$$-v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \right) - k_1 C_A C_B = 0, \quad (2.2)$$

$$-v_z \frac{\partial C_B}{\partial z} + D_B \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} \right) - (k_1 C_A C_B + k_2 C_B C_R) = 0. \quad (2.3)$$

ここで， D_A は A の拡散係数， D_B は B の拡散係数である．流速 v_z は，平坦な速度分布の仮定から位置によらない定数となる．式(2.2)・(2.3) とともに，左辺の左の項から順に対流，拡散，反応による影響を示している．上式を無次元数

$$V_z = \frac{v_z}{v_z}, \quad \tau = \frac{D_A}{W_x W_y v_z} z, \quad X = \frac{x}{W_x}, \quad Y = \frac{y}{W_y}, \quad w = \frac{W_y}{W_x}, \quad c_A = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad c_B = \frac{C_B}{C_{B0}}, \quad c_R = \frac{C_R}{C_{A0}} \quad (2.4)$$

で無次元化すると次のように表現される．

$$-V_z \frac{\partial c_A}{\partial \tau} + \left(w \frac{\partial^2 c_A}{\partial X^2} + w^{-1} \frac{\partial^2 c_A}{\partial Y^2} \right) - \frac{k_1 C_{B0} W_x^2}{D_A} w c_A c_B = 0, \quad (2.5)$$

$$-V_z \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \frac{\partial c_B}{\partial \tau} + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \left(w \frac{\partial^2 c_B}{\partial X^2} + w^{-1} \frac{\partial^2 c_B}{\partial Y^2} \right) - \frac{k_1 C_{B0} W_x^2}{D_A} w \left(c_A c_B + \frac{k_2}{k_1} c_B c_R \right) = 0 \quad (2.6)$$

ここで， C_{j0} を j 成分のセグメント内初期濃度とする．よって，反応器内の無次元化した濃度分布は，無次元速度分布 V_z と以下の無次元数に依存することになる．

$$\frac{C_{B0}}{C_{A0}}, \quad \frac{D_B}{D_A}, \quad \frac{k_2}{k_1}, \quad \phi = \frac{k_1 C_{B0} W_x^2}{D_A}, \quad w. \quad (2.7)$$

無次元速度分布 V_z は反応器内速度分布を平坦であると近似した場合は反応器全域で $V_z = 1$ である． ϕ の物理的意味は拡散による混合の速度に対する反応速度の比である．式(2.7) に示した無次元数のうち，最初の三つを固定すれば，反応器内で濃度分布は ϕ と w のみに依存する．

ϕ と w は幾何設計因子に依存し、この二つに本章では着目する．この二つの無次元数を決めるには、特性サイズをどのように決めるかが必要になり、これを次に説明する．

2.4.2 無次元数の決定法

次に、無次元数が反応器内の拡散混合速度と反応と混合の相対速度を表現できるように、特性サイズ $W_x \cdot W_y$ を決める方法を定義する．基準の反応器として、図 2.13 に示す長方形セグメント断面が 2 次元に規則的に配列されている反応器の L_i を求めることでその方法を説明する．長方形は幅 W 、高さ H のサイズをもつ．ここでは、幅 W のほうが高さ H よりも長いものとする．図 2.13 は、この反応器の L_i を計算するための座標と長方形の対称性（点線）も示している．この図を用いて、特性サイズと無次元数を決めていく．

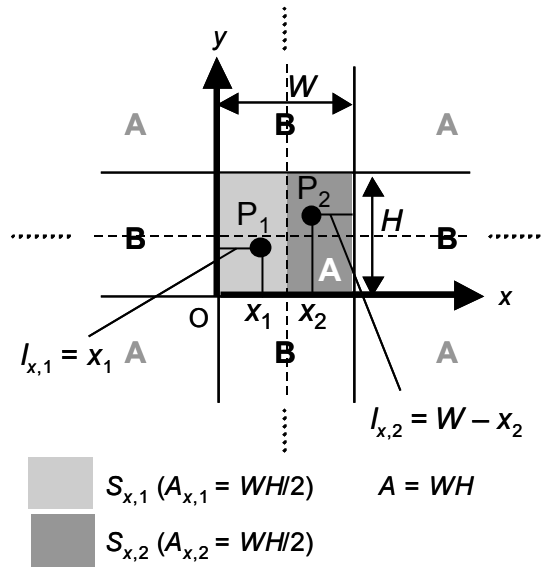


図 2.13 L_i を決めるための座標と長方形断面の対称性

特性サイズが拡散距離を代表するように、まず、2 次元方向の各方向に対する平均拡散距離の算出方法を述べる．ある成分のセグメント断面内のある点から反応物の界面までの x 軸方向の距離を拡散距離と考える．面積 A のセグメント断面は界面を複数もち、ある界面を拡散距離の共通の終点とする領域 S_{xj} に分割される．この長方形では $A = WH$ であり、対称性によって x 方向には二つの領域 $S_{x,1} \cdot S_{x,2}$ される．面積 A_{xj} のそれぞれの領域 S_{xj} 内のある点からの拡散距離は l_{xj} で表される．この例では、 $A_{x,1} = A_{x,2} = WH/2$ である．図 2.13 の座標を用いると、点 P_1 での $l_{x,1}$ は x_1 、点 P_2 での $l_{x,2}$ は $W - x_2$ となる．次に、それぞれの分割された領域の平均拡散距離 L_{xj} は、 l_{xj} を S_{xj} 内で積分し、 A_{xj} で割ることで求められるものとする．最後に、 L_{xj} の面積加重平均をとってセグメント断面全体に対する平均 L_x を求める．これらの手順は、

$$L_{x,j} = \frac{\iint_{S_{x,j}} l_{x,j} dA}{A_{x,j}}, L_x = \frac{\sum_{j=1}^n A_{x,j} L_{x,j}}{A}. \quad (2.8)$$

のように要約される．長方形の対称性を用いると，この長方形の x 方向の平均拡散距離は次のようになる．

$$L_{x,j} = L_x = \frac{\int_0^{H/2} \int_0^{W/2} x dx dy}{A/4} = \frac{W}{4} (A = WH). \quad (2.9)$$

この手順を y 方向にも用いて， $L_y = H/4$ となる．式(2.8) の定義から， L_{ij} は形状内部の点から辺までの距離の 1 次モーメントを面積で割ったものであることから，領域の重心からその領域の成分間の界面までの i 方向の距離に対応する⁴⁾．

次に L_i と W_i を関係付ける．特性サイズを長方形のサイズと一致させるために，特性サイズ W_x , W_y は L_x , L_y のそれぞれ 4 倍と定義する．つまり，この場合では， $W_x = W$, $W_y = H$ となる．次に w を決める． x 軸・ y 軸方向のとり方は任意である．そこで，特性サイズが短い方向の特性サイズを w の分母にする．つまり，常に $w \geq 1$ であり， w は 2 次元方向の平均拡散距離のアスペクト比を意味する．本章前半の拡散距離の短い向きの影響が混合性能に強く影響することから， ϕ にも拡散距離の短い方向の特性サイズを代入する．以上から，この長方形では， $\phi = k_1 C_{B0} (4L_y)^2 / D_A = k_1 C_{B0} H^2 / D_A$, $w = W/H$ となる．

さらに，幾何設計因子が変わったときにさらに無次元数を決める方法が必要になる．流体セグメントによって特性サイズが異なる場合は，それぞれの特性サイズをまず求め，加重平均して求めることにする，以上の方法から，ある配列・断面形状の流体セグメントの反応器に対する特性サイズ・無次元数を求めていく．

(a) 流体セグメントの断面形状を変えた場合

長方形以外を流体セグメントの断面形状にしたときの無次元数の算出例を示す．流体セグメントの断面形状として，図 2.14 に示す直角三角形を用いる．図 2.14(a) に示すように，断面は 2 次元に周期的に配列されている．この図で，幅 W 高さ H は，それぞれの直角三角形の幅と高さを示している． $W > H$ とする．以後，断面の形状と配列の種類で，それぞれの反応器を略記する．つまり，図 2.14 の反応器を Triangle-2D と参照する．

図 2.14(b) を用いて，まず， L_x を求める．直角三角形 $E_1 E_2 E_3$ を 2 等分線 $E_1 F$ で分ける．直角三角形の左側の領域 $E_1 E_2 F$ について，重心 P_i ($i = 1, 2$) から反応物界面までの最短距離は，線分 $P_1 Q_1$ ，右側の領域 $E_1 F E_3$ であれば，線分 $P_2 Q_2$ になる．式(2.8) から，各領域の $L_{x,j}$ は，この最短距離に一致する．つまり， $L_{x,j}$ は線分 $P_1 Q_1$ または $P_2 Q_2$ の長さに一致する．左右の領域のこの距離は同じであり， $W/6$ であり，左右の領域の面積も同じである．よって，断面全体について， $L_x = (W/6) \times (1/2) + (W/6) \times (1/2) = W/6$ ． y 方向についても同様に W を H にするだけ

で L_y が求められる．つまり， $L_y = H/6$ である．以上から， $\phi = k_1 C_{B0} (4L_y)^2 / D_A = k_1 C_{B0} (2H/3)^2 / D_A = 4k_1 C_{B0} H^2 / 9D_A$ ， $w = W/H$ となる．

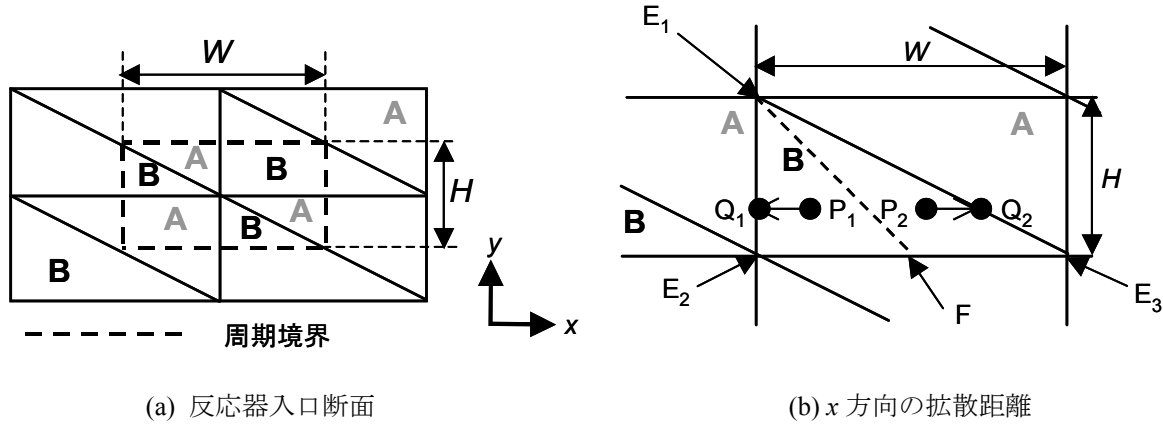


図 2.14 流体セグメント断面となる直角三角形

(b) 流体セグメントの配列を変えた場合

図 2.15 は，流体セグメントを異なるセグメント配列をもつ反応器を示す．これらの反応器では，流体セグメントが 1 列，2 列，3 列に配列された反応器を考える．図 2.15(a-1)–(a-3) に示す反応器では，流体セグメントの断面形状は正方形で，一辺の長さは H で示される．図 2.15(b-1)–(b-3) に示す反応器では，流体セグメントの断面形状は直角二等辺三角形で，等辺の長さは H で示される．以後，図 2.15 の名称で，それぞれの反応器を参照していく．

それでは，それぞれの反応器の無次元数を決定していく．まず，図 2.15(a-1)–(a-3) に示した流体セグメントの断面形状が正方形の反応器の無次元数を求めていく． x 方向の特性サイズは先ほどの例と同様にして， $W_x = H$ となる．その一方で， y 方向の特性サイズは流体セグメントの配列に依存する．まず，Rectangle-1 array では，図 2.16(a) に示すように， y 方向には濃度勾配がないので反応物は拡散できない．よって， y 方向の拡散距離は無限大とみなすことができ， $w = \infty$ に相当する．深さ方向に平坦な速度分布を仮定すれば，図 2.15(a-1) の下のよう Rectangle-1 array は 2 次元でモデル化できる．次に，Rectangle-2 arrays では， y 方向には，上または下方向にのみ反応物が拡散できる．よって，図 2.13 の x 軸に平行な破線で示された対称性が Rectangle-2 arrays ではなくなるので，図 2.16(b) に示すように，拡散距離は同じセグメント断面形状の Rectangle-2D に比べて 2 倍になる．よって $W_y = 2H$ となり， $\phi = k_1 C_{B0} H^2 / D_A$ ， $w = 2$ となる．さらに，Rectangle-3 arrays の場合は，1 列目と 3 列目に配列された流体セグメントの反応物は上または下方向にのみ原料が拡散するため， $L_{y,1} = L_{y,3} = W/2$ である．2 列目の流体セグメントについては，上下両方向に原料が拡散できるので $L_{y,2} = H/4$ となる．図 2.16(c) にこの反応器での反応物の平均拡散距離を示している．各列の流体セグメントの $L_{y,i}$ が異なるので，前節の最後の手順から，この配列の反応器全体に対する L_y を決める．よって， $L_y =$

$(H/2) \times (2/3) + (H/4) \times (1/3) = 5H/12$, $W_y = 4L_y = 5H/3$, $\phi = k_1 C_{B0} H^2 / D_A$, $w = 5/3$ となる. さらに, n 列に拡張すると ($n \geq 2$), 上下の 2 列について $L_y = H/2$, 他の $n-2$ 列について $L_y = H/4$ なので,

$$L_y = \frac{H}{2} \frac{2}{n} + \frac{H}{4} \frac{n-2}{n} = \frac{n+2}{4n} H, W_y = \frac{n+2}{n} H \quad (2.10)$$

となる. n が無限大のときは, $L_y = H/2$, $W_y = H$ となり, 流体セグメント断面が一辺の長さが H の正方形である Rectangle-2D に一致する.

流体セグメントの断面形状が直角二等辺三角形も同様にして無次元数を求めることができる. 図 2.15(b-1)–(b-3) に示したすべての反応器で, $\phi = 4k_1 C_{B0} H^2 / 9D_A$ となる. w のみ, 流体セグメントの配列に依存する. 図 2.15(a-1)–(a-3), (b-1)–(b-3) のそれぞれの反応器に対する無次元数 w を表 2.2 にまとめた.

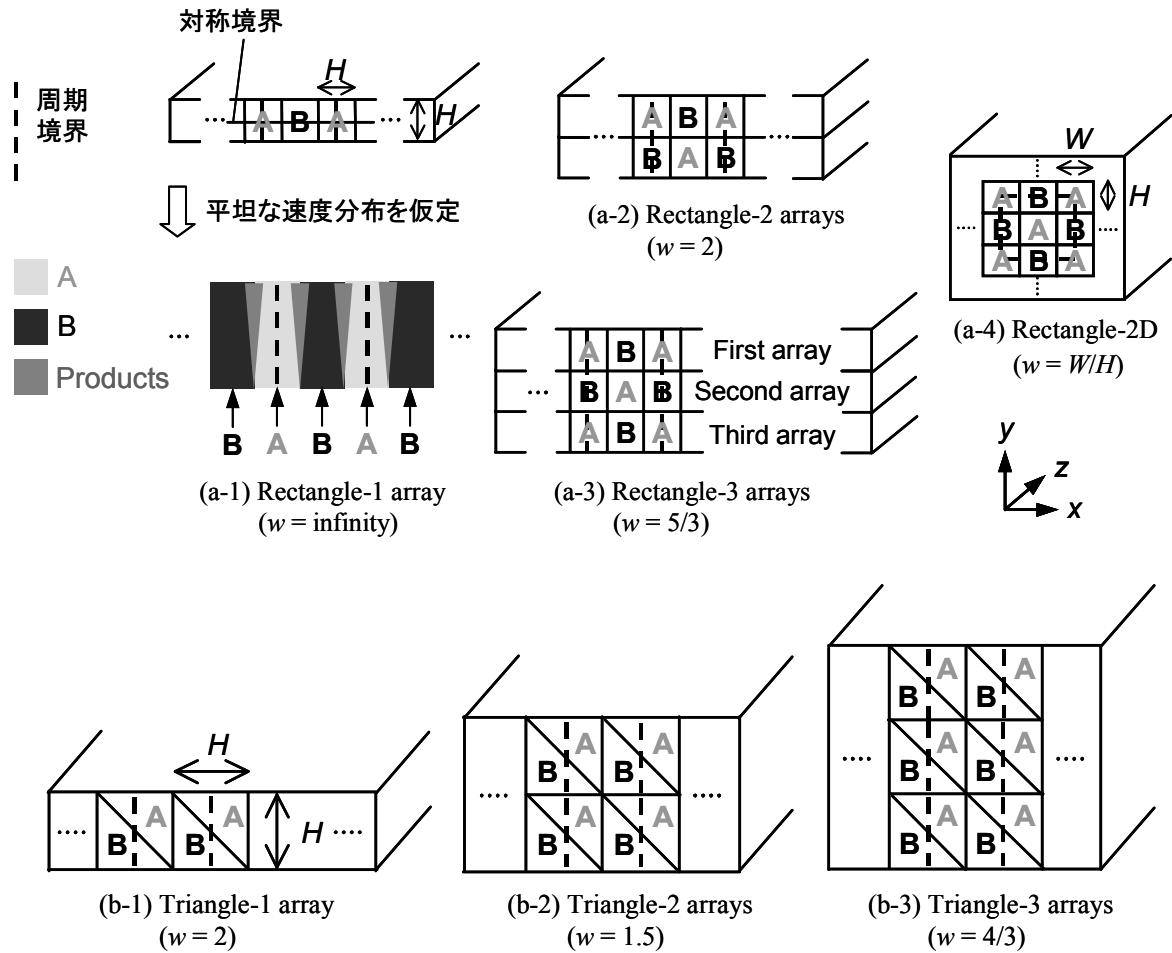


図 2.15 流体セグメントの配列

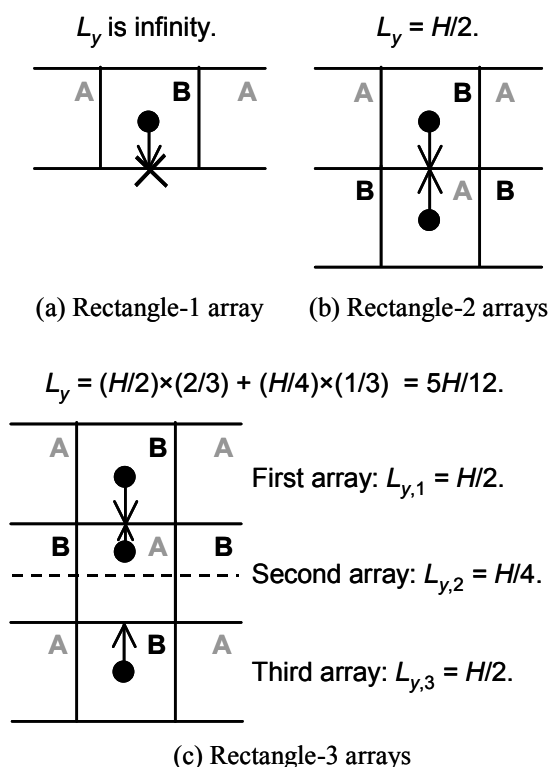


図 2.16 y 方向への平均拡散距離

表 2.2 流体セグメントの配列を変えた場合の反応器の無次元数 w

配列	w	
	Rectangle(正方形)	Triangle(直角二等辺三角形)
1 array	infinity	2
2 arrays	2	1.5
3 arrays	5/3	4/3
n arrays	$(n+2)/n$ ($n \geq 2$)	$(n+1)/n$ ($n \geq 1$)

2.5 CFD シミュレーションによる無次元数の有効性の検証

2.5.1 CFD シミュレーションの内容

(a) 共通設定条件

まず CFD シミュレーションの共通設定条件を示す。CFD シミュレーションを行った流体セグメントの配列・形状については後述する。反応器内で起こる逐次・並列反応の反応式・反応速度式は第1章の Reaction type 1 と同じである。とくに断らなければ、 $k_1 = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2/k_1 = 0.1$ (等温のため定数), C_j は成分 j のモル濃度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$], 反応次数は, 1 段目・2 段目の反応ともに各成分について 1 次, 全体で 2 次である。各反応物の流体セグメント内での初期濃度は $C_{B0} = 10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $C_{B0}/C_{A0} = 2$ とした。すべての成分について, 拡散係数 ($D_j = D$)

は $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。反応流体の物性は、密度が $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、粘度が $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。反応流体が均一な流速 $v_z = 0.001 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で流入してくるものとし、とくに断らないかぎり、反応器内の速度分布を平坦にした。壁表面でのせん断応力を 0 にすることで平坦な速度分布が得られる。 $\phi=10^1$, 10^2 のときは、 $L=1 \text{ cm}$, $\tau=10 \text{ s}$ とした。混合が遅く反応にも時間がかかる $\phi=10^3$, 10^4 のときは、 $L=10 \text{ cm}$, $\tau=100 \text{ s}$ とした。軸方向の拡散の影響を示す無次元数 $D/v_z L$ は 10^{-4} またはそれより小さく、軸方向拡散による混合の影響は無視できる³⁾。一般に、液相系のマイクロリアクターでは、ここで仮定した拡散係数のオーダーであり、 v_z と L の値は上記よりも大きく、無次元数の導出での軸方向分散の仮定も妥当といえる。

ここで、CFD シミュレーションの収束計算方法は第 1 章と同じである。計算領域の離散化については、流体セグメントの設計因子の説明とともに次節以降で示す。メッシュ数が CFD シミュレーションの収束解への影響しないことについても確認した。

以上の設定のもと、CFD シミュレーションを行って反応器内の各成分の濃度分布を求め、ここでも R の収率 Y_R と A の反応率 x_A の関係を反応器性能の評価指標として算出した。 Y_R と x_A の関係は、反応器内各軸方向位置における A と R の軸方向に垂直な断面の質量平均から求めた。反応器の長さ（軸方向の長さ）は先にも述べたように ϕ によって決めている。よって、次節以降で示す Y_R と x_A の関係を示す曲線は、一組の無次元数をもつ一つの反応器についての CFD シミュレーションの結果から得られている。

(b) 流体セグメントの断面形状の影響

流体セグメントの断面形状に関して、無次元数の反応器性能推算への有効性について、同じ無次元数をもつ異なる断面形状をもつ反応器の Y_R を比較することで検証した。形状は、図 2.15(a-4) に示した長方形と図 2.14 に示した直角三角形である。両形状の反応器の流体セグメントは、周期的に 2 次元に配列されているものとした。まず、 ϕ を変化させて、 w を一定にして、長方形または直角三角形の断面形状の流体セグメントで原料供給を行う反応器の Y_R を求めた。表 2.3 にまとめたように、Rectangle-2D と Triangle-2D の流体セグメントの断面サイズを変更することで無次元数を変更した。表中の $H \cdot W$ は図 2.14 または図 2.15(a-4) に示した各形状のサイズに対応している。アスペクト比 $w=1$ で固定し、 ϕ を 10^1 から 10^4 まで変化させた。また、異なる反応系への適用の case study として速度定数の比の影響も検証した。この場合、 $k_1=1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ で固定のまま、 $k_2/k_1=10$ として、同様のシミュレーションを繰り返した。さらに、 C_{B0}/C_{A0} の値を 0.5、 $k_1=1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $k_2/k_1=0.1$ としたシミュレーションを実施し、 C_{B0}/C_{A0} を変えても無次元数が拡散混合性能を代表できるかについての有効性に関して検証した。次に、 w の影響については、 $w=1, 2, 4, 8$ と変化させた。 $\phi=10^1$ または 10^3 の各条件で、各無次元数の組に対して、Rectangle-2D と Triangle-2D の流体セグメントの断面サイズを表 2.3 にまとめた。

流体セグメントが反応器入口断面に多数規則的に配列されており、流路の壁から十分に離れた領域を扱うものと考えているので、図 2.14(a) または 2.15(a-4) に示したように周期・対称境界条件を用いた。シミュレーションしているのは周期境界に囲まれた空間である。壁の影響はシミュレーションでは無視されている。各シミュレーションでの計算領域の離散化に用いたメッシュ形状と数は表 2.4 にまとめた。

表 2.3 Rectangle-2D と Triangle-2D の流体セグメントの断面サイズ

Rectangle-2D				Triangle-2D			
ϕ	w	H [μm]	W [μm]	ϕ	w	H [μm]	W [μm]
10^1	1	32	32	10^1	1	47	47
10^1	2	32	63	10^1	2	47	95
10^1	4	32	126	10^1	4	47	190
10^1	8	32	253	10^1	8	47	379
10^2	1	100	100	10^2	1	150	150
10^3	1	316	316	10^3	1	474	474
10^3	2	316	632	10^3	2	474	948
10^3	4	316	1265	10^3	4	474	1897
10^3	8	316	2530	10^3	8	474	3795
10^4	1	1000	1000	10^4	1	1500	1500

表 2.4 計算領域離散化のためのメッシュ形状と数

反応器	ϕ	w	メッシュの形状	メッシュ数
Rectangle-2D	10^1	1, 2, 4, 8	Cuboid	80,000
Rectangle-2D	10^2	1	Cuboid	80,000
Rectangle-2D	10^3	1, 2, 4, 8	Cuboid	240,000
Rectangle-2D	10^4	1	Cuboid	640,000
Triangle-2D	10^1	1, 2, 4, 8	Cuboid, Hexahedron	85,600
Triangle-2D	10^2	1	Cuboid, Hexahedron	85,600
Triangle-2D	10^3	1, 2, 4, 8	Cuboid, Hexahedron	256,800
Triangle-2D	10^4	1	Cuboid, Hexahedron	681,600

(c) 流体セグメントの配列の影響

ここでは、 $\phi = 10^1$ と 10^3 のときの流体セグメント配列の生成物組成への影響を調べた。 $\phi = 10^3$ のとき、図 2.15(a-1)–(a-3) の反応器の正方形セグメント断面一边は $316 \mu\text{m}$ とし、図 2.15(b-1)–(b-3) の反応器の直角二等辺三角形セグメント断面の等辺の長さは $474 \mu\text{m}$ とした。 $\phi = 10^1$ のとき、正方形セグメント断面一边は $32 \mu\text{m}$ とし、直角二等辺三角形セグメント断面の等辺の長さは $47 \mu\text{m}$ とした。

Rectangle-2D の断面積サイズをこの反応器と図 2.15(a-1)–(a-3), (b-1)–(b-3) に示したそれぞれの反応器が同じ無次元数をもつように調節した。そして、配列が変わったときのこの無次元数の反応器性能推算における有効性を検証するために、同じ無次元数をもつ一組の反応器の目的生成物収率を比較した。有限数配列の反応器の無次元に対応するように Rectangle-2D の調節したセグメント断面サイズを表 2.5 に示した。表中の $H \cdot W$ は、図 2.15(a-4)に示した各形状の基準サイズに対応している。Rectangle-1 array の厳密な w は無限大である。それに対応する Rectangle-2D の長辺のサイズも無限大になる。しかし、そのようなサイズは適用不

可能である．そこで，Rectangle-1 array と Rectangle-2D の R の収率の比較では，Rectangle-2D については， w の十分に大きい値として $w = 16$ とした．

2.4 節で無次元数 ϕ と w は， xy 断面において平坦な速度分布を近似して導出した．しかし，実際のマクロリアクターでは，層流の速度分布が発達する．この無次元数を実際のマイクロリアクターの設計に用いるためには，速度分布と生成物分布の関係が必要になる．そこで，速度分布の発達が無次元数を用いた流体セグメント設計への影響を調べた．図 2.15(a-1)–(a-3), (b-1)–(b-3) に示した反応器で壁の境界条件をすべりなし条件にして， y 方向に層流の速度分布が発達するようにした．この検討でも，反応器入口では平坦な速度分布であることと，表 2.5 の流体セグメントの断面サイズはそのままである．よって反応器の入口の後から，層流の速度分布が発達することになる．両速度分布を与えたそれぞれの反応器内での生成物収率を比較した．

流体セグメントが反応器入口断面に多数規則的に配列されており，流路の両側面の壁から十分に離れた領域を扱うものと考えているので，図 2.15 に示した周期境界条件をシミュレーションで用いた．Rectangle-1 array の計算領域は， y 方向に平坦な速度分布があると図 2.15(a-1) の上のように 2 次元でモデル化でき，層流の速度分布があると図 2.15(a-1) の下のように 3 次元になる．Triangle-1 array，両形状の 2 列，両形状の 3 列の計算領域は，周期境界と壁に囲まれた空間である．上記のいずれの反応器でも両サイドの壁の影響は無視されている．Rectangle-2D では周期境界に囲まれた空間になる．Rectangle-1 array と Rectangle-2D では壁の影響は無視されている．各シミュレーションでの計算領域の離散化のためのメッシュ形状と数方法は表 2.6 にまとめた．

表 2.5 有限数配列の正方形断面の流体セグメントで原料を供給する反応器と無次元数に対応する Rectangle-2D の流体セグメントの長方形サイズ

$\phi = 10^3$			
比較した反応器	H [μm]	W [μm]	$w = W/H$
Rectangle-1 array	316	5056	16
Rectangle-2 arrays	316	632	2
Rectangle-3 arrays	316	527	5/3
Triangle-1 array	316	632	2
Triangle-2 arrays	316	474	1.5
Triangle-3 arrays	316	422	4/3
$\phi = 10^1$			
比較した反応器	H [μm]	W [μm]	$w = W/H$
Rectangle-1 array	32	506	16
Rectangle-2 arrays	32	63	2
Rectangle-3 arrays	32	53	5/3
Triangle-1 array	32	63	2
Triangle-2 arrays	32	47	1.5
Triangle-3 arrays	32	42	4/3

表 2.6 計算領域離散化のためのメッシュ形状と数

反応器	ϕ	メッシュ形状	メッシュ数
Rectangle-1 array (2D)	10^1	Rectangle	8,000
Rectangle-1 array (2D)	10^3	Rectangle	8,000
Rectangle-1 array (3D)	10^1	Cuboid	40,000
Rectangle-1 array (3D)	10^3	Cuboid	40,000
Rectangle-2 arrays	10^1	Cuboid	80,000
Rectangle-2 arrays	10^3	Cuboid	240,000
Rectangle-3 arrays	10^1	Cuboid	120,000
Rectangle-3 arrays	10^3	Cuboid	360,000
Rectangle-2D	10^3	Cuboid	240,000
Triangle-1 array	10^1	Cuboid, Hexahedron	56,800
Triangle-1 array	10^3	Cuboid, Hexahedron	108,000
Triangle-2 arrays	10^1	Cuboid, Hexahedron	84,800
Triangle-2 arrays	10^3	Cuboid, Hexahedron	169,200
Triangle-3 arrays	10^1	Cuboid, Hexahedron	127,200
Triangle-3 arrays	10^3	Cuboid, Hexahedron	253,800

2.5.2 結果と考察

これまでに述べてきた無次元数を用い、CFD シミュレーションによって得られた結果から、無次元数を共通としたときの幾何設計因子が異なる反応器間での混合性能・生成物収率の対応について、断面形状・配列の順に検討していく。さらに、層流の速度分布が発達した場合の R の選択率・混合性能推算への影響も考察する。

(a) 流体セグメントの断面形状の影響

まず、断面形状が異なっても、無次元数が同じであれば混合性能・生成物選択率が一致するかを確認した。 w を 1 に固定して、Rectangle-2D と Triangle-2D の反応器に対して ϕ （拡散速度に対する反応の比）の Y_R と x_A の関係への影響を示したのが図 2.17 である。表 2.3 にまとめたように、ここでは、Rectangle-2D と Triangle-2D の流体セグメントの断面サイズを変更することで無次元数を変更した。 Y_R と ϕ の関係は両形状の流体セグメントを用いる反応器でおおよそ一致している。 R の収率の最大値に一番大きな差が出たのは $\phi = 10^4$ のときで、Triangle-2D のほうが Rectangle-2D よりも 8% 収率の最大値が大きくなった。この結果から、 $w=1$ のとき、マクロ反応器で一般に認められている ϕ は、流体セグメントを用いて原料供給を行うマイクロリアクターでも混合性能、生成物収率・選択率の指標になることが示唆された。また、 ϕ によって反応が反応律速条件下で進むかどうかとも判定できる。 ϕ が 10^1 なら、両断面形状の反応器で収率は反応律速と一致する³⁾。 ϕ が小さくなると、拡散混合速度に対する相対的な反応速度が遅くなるということになる。よって、この反応系で $w=1$ に固定したとき、 $\phi=10^1$ が反応律速条件の閾値になる。この閾値を用いることで、反応律速になる理想的な混合を実現できる最大のセグメントのサイズを決めることができ、流体セグメントを理想

的な混合を達成するのに必要とされる以上に小さく設計する、つまり、流体セグメントを生成する流路を小さく設計しすぎることを避けることができる。言い換えると、マイクロメートルオーダーの構造を適用すべき反応器の部分にのみ、必要な分だけ小さくしたサイズを適用すべきということである。必要以上に小さい流路サイズを避けるのが好ましいのは、そのサイズが小さくなるほど圧力損失が高くなるためである。

$\phi = 10^4$ のとき、 Y_R は反応律速の場合よりも大幅に低下してしまう。これは第 2 章で扱った混合が速いほど R の収率が高くなる反応系の傾向と一致する。実際の反応器設計では、 $\phi = 10^4$ になる混合操作は実用的ではないが、図 2.17 に示したこの ϕ の値の情報も、高速反応を用いて混合性能決定する際には有用である。迅速反応を用いて、ある混合操作の混合速度を調べる際に、その反応の反応速度の高さによって $\phi = 10^4$ に相当する操作を行うことはありうる。さらに、研究段階で速度論がわからない反応速度が高い反応系を扱っている場合、 $\phi = 10^4$ に相当するような混合を行ってしまう可能性もある。

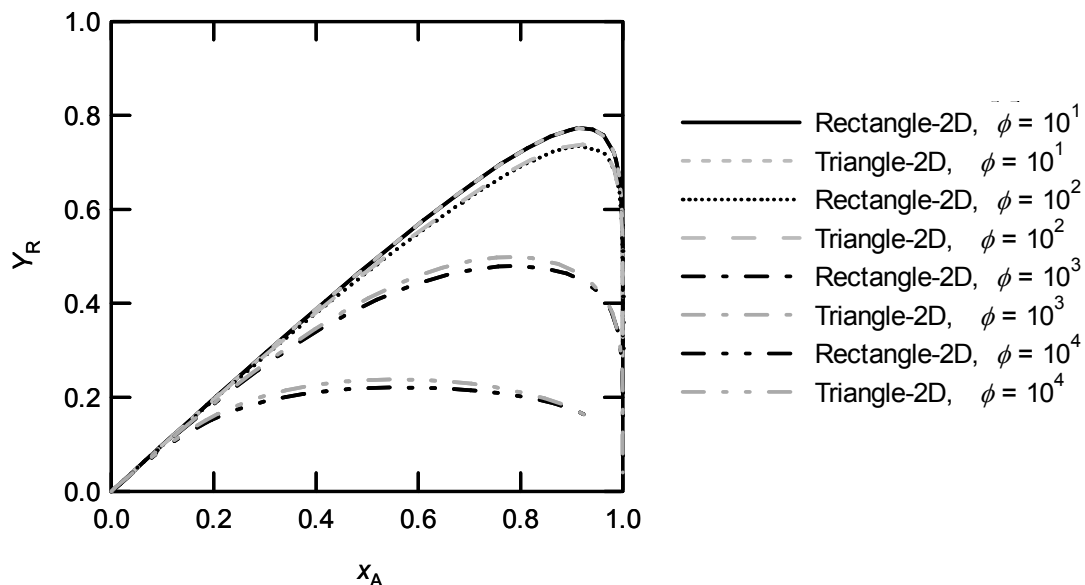


図 2.17 Rectangle-2D と Triangle-2D に対する ϕ のオーダーの Y_R への影響

$$(C_{B0}/C_{A0} = 2, k_2/k_1 = 0.1, w = 1)$$

さらに、速度定数の比 k_2/k_1 の影響について議論する。図 2.18 は、 k_1 を固定して k_2/k_1 の比を 0.1 から 10 に変えたときの図 2.17 の結果に対応するものである。この反応速度の比でも、直角三角形の断面形状の流体セグメントで原料供給する反応器が長方形断面を用いる反応器とほぼ一致した Y_R と x_A の関係を示す曲線が得られた。 ϕ が 10^1 になっても、Rectangle-2D と Triangle-2D の Y_R と ϕ の関係はよく一致する。ただし、反応律速になる ϕ の閾値は k_2/k_1 に依存する。 ϕ が 10^1 でも、 Y_R は反応律速条件下のものよりも低くなっている。反応律速条件にする

ためには、この速度定数では、より小さい ϕ が必要になる。つまり、 k_2/k_1 が大きいほど、理想的な混合を達成するために、反応速度に対して相対的に速い混合速度が必要になる。この理由は次のように説明できる。 k_2/k_1 が大きくなると、RはAとBの界面付近にいるため、近くにいるBとさらに速く反応してしまう。このため、Rの収率・選択率（同じ x_A で Y_R を比較すればRの選択率も比較できる）を維持するには、AとBの拡散混合・反応によるRの生成も速くなる必要がある。このため、 k_2/k_1 が大きくなると、原料の迅速混合の重要性が増すのである。なお、 k_2 が相対的に大きくなると、低反応率側に収率のピークがくるようになるので、Rの収率を最大化するためには滞留時間を短くする必要もある。

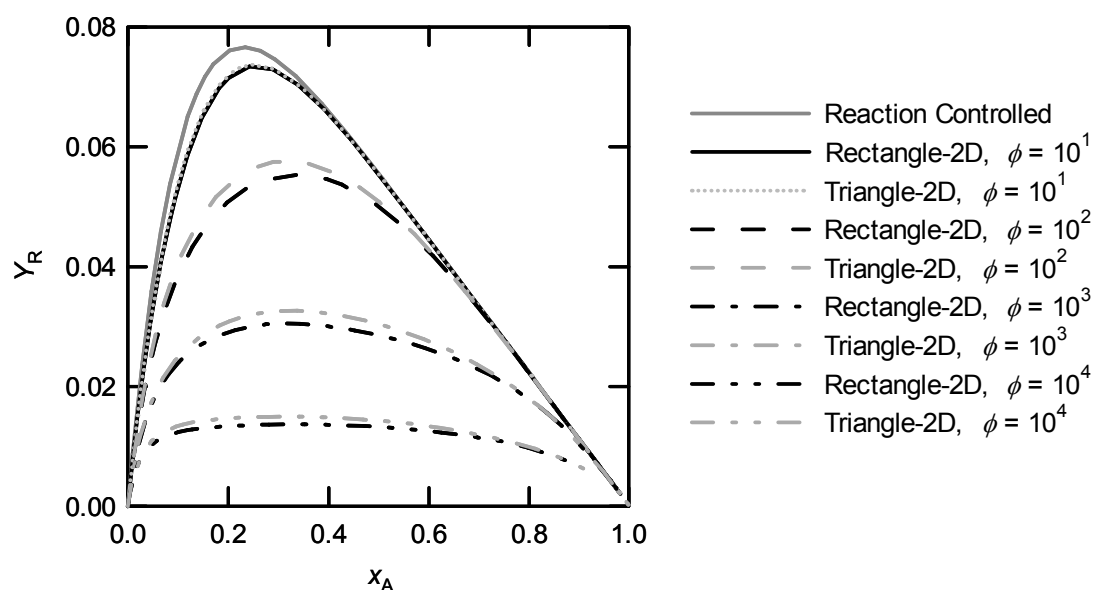


図 2.18 Rectangle-2D と Triangle-2D に対する ϕ を変化したときの R の収率
($k_2/k_1 = 10$, $C_{B0}/C_{A0} = 2$, $w = 1$)

以上の議論では、 C_{B0}/C_{A0} が 2 と一定であったが、次に C_{B0}/C_{A0} の値の影響を検討した。図 2.19 は、 C_{B0}/C_{A0} を 0.5 にして、 $w = 1$, k_2/k_1 の比を 0.1 に固定したときの Y_R と x_B の関係である。この関係を図 2.17 のものと比較することで C_{B0}/C_{A0} の値の影響がわかる。ただし、B が限定反応成分なので、 Y_R と x_B の関係になっていることに留意されたい。 ϕ の増加によって Y_R が減少する様子は図 2.17 のときと同じであった。また、 ϕ が同一であれば、断面形状の差による Y_R と x_A の関係への影響はほとんどない。 $\phi = 10^1$ のときに、両形状とも反応律速の場合と R の収率が一致するのも同様であった。よって、 C_{B0}/C_{A0} の値が変わっても、この無次元数で混合性能や R の収率・選択率を代表できるということがわかった。

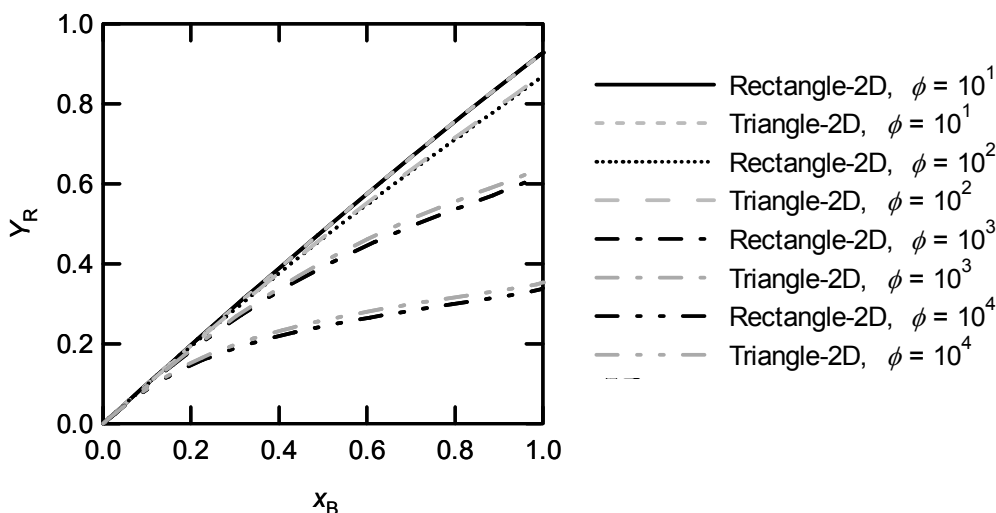


図 2.19 Rectangle-2D と Triangle-2D に対する ϕ を変化したときの R の収率
($C_{B0}/C_{A0} = 0.5$, $k_2/k_1 = 0.1$, $w = 1$)

次に、図 2.20 に ϕ を固定してそれぞれの断面形状の反応器における w (2 次元断面内の拡散距離のアスペクト比) による R の収率への影響を示す。収率の最大値は、 $w = 1, 2$ では Triangle-2D が Rectangle-2D より高い。しかし、それより w が大きいと Rectangle-2D のほうが Triangle-2D よりも Y_R が高くなる。二つの反応器における R の収率の差は、A が高反応率のときに大きく、 x 方向に流体セグメントが拡大するほど増大する。

w の生成物収率への影響がセグメント断面形状に依存するのは、拡散混合による反応器の xy 断面内における濃度分布の変化の差によるものである。これを詳細に調べるために、図 2.21 に反応器内の C_A/C_{A0} の分布を示した。長方形では w が 4 かそれ以上、拡散距離が短い方向、つまり、図 2.21 の y 方向への拡散による混合が x 方向に比べてずっと速く進む。長方形の高さと y 方向の拡散距離はどの x 座標でも一定である。この方向の拡散は長方形の両端を除いて同時に終り、反応器全体としても混合が終る。両端は x 方向からの拡散の影響もあり、他の領域に比べて速く拡散が終る。よって、 ϕ が固定されていれば、これ以上 w が上がっても反応器全体としての混合速度にも、よって収率にも大きく影響しない。一方、直角三角形では、 w による反応器性能への影響は小さくない。すなわち、 y 方向への拡散距離は x 方向の位置に依存する。図 2.21(b) の円で囲んだ領域の反応物は、他の領域に比べて拡散距離が短いので速く混ざって反応する。この領域の近くにある Reaction type 1 における 1 段目の反応の相手の成分の多くは拡散混合・反応せずに残ったままになる。図 2.21(b-3) は、反応物が x 方向に分離された状態を示している。この分離された反応物間の拡散距離は w が大きくなるほど長くなる。よって、 w が大きいときは残った成分同士の混合は遅くなり、これが高反応率の収率の低さをもたらす。したがって、直角三角形では、迅速混合のためにアスペクト比を 1 に近づける必要がある。収率が落ちるだけでなく、高い w になる直角三角形断面の流体セグメントを生成する流路作成するのは困難であり、このような流体セグメントは実用的ではな

い. 反応器断面内で均等に混合が進むという点から, w が大きいときはとくに長方形を流体セグメントの断面に選ぶことが望ましい.

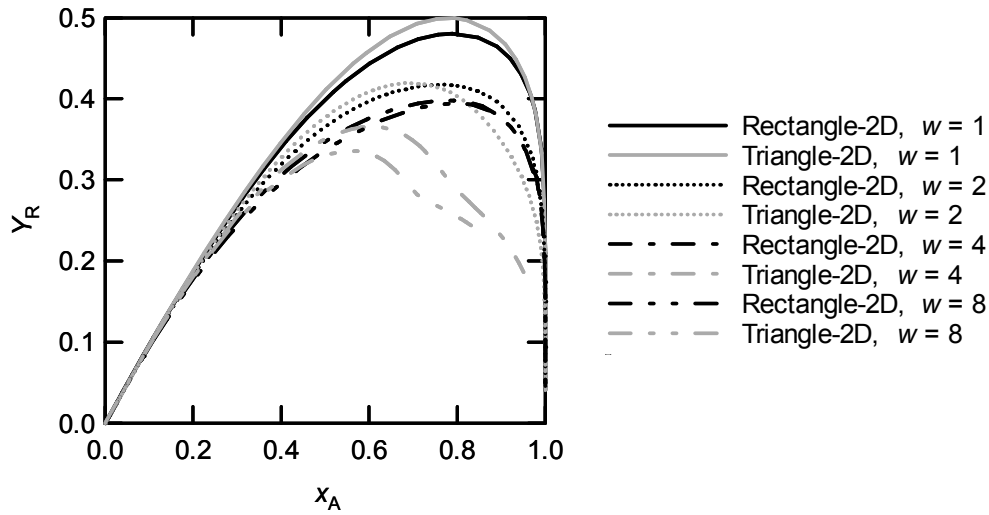


図 2.20 Rectangle-2D と Triangle-2D に対する w の Y_R への影響 ($\phi = 10^3$)

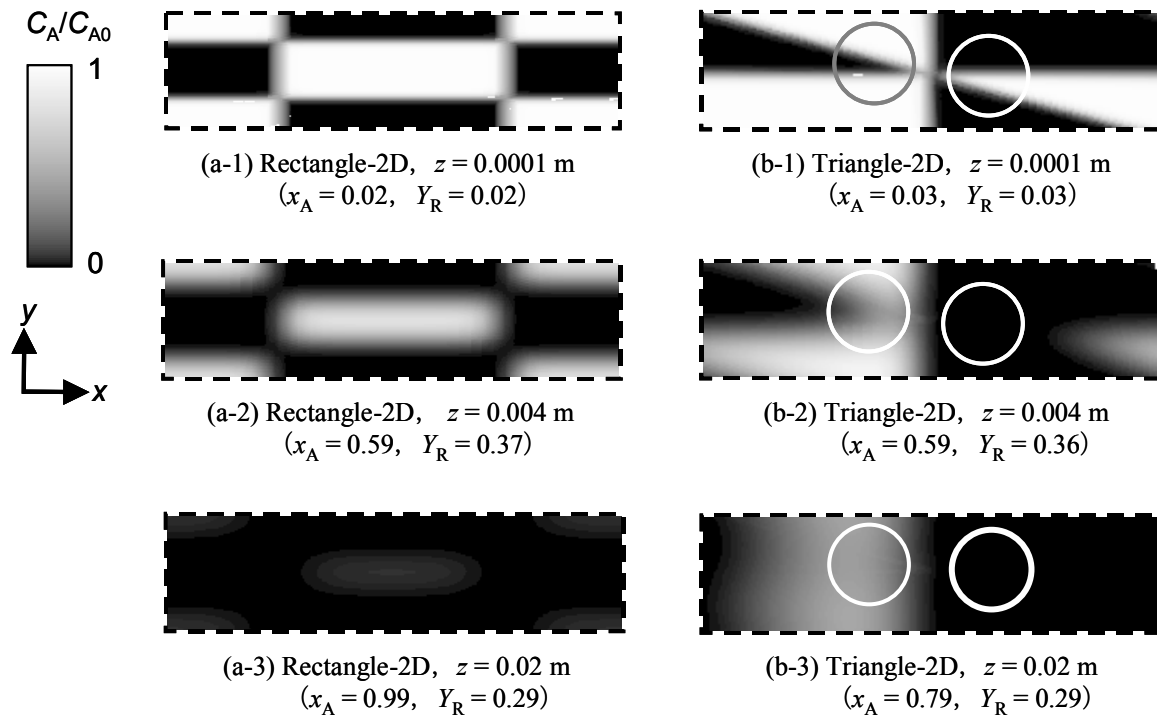


図 2.21 反応器内の拡散混合 ($\phi = 10^3$, $w = 4$, 点線は周期境界)

さらに、 $\phi = 10^1$ としたときの w の影響について考察する．図 2.22 に長方形，直角三角形それぞれの断面形状の流体セグメントを用いたときの結果を示す．この図と図 2.20 を比較することで ϕ の影響を検討できる．前にも述べたように、 $\phi = 10^1$ のときは、長方形断面の流体セグメントを用いる反応器では、 w の混合性能、 R の収率への影響はほとんどない、すなわち、 Y_R が w に依存していない．一方、断面形状が直角三角形の反応器では、 $\phi = 10^3$ のとき（図 2.20）と同様、 w の増加とともに Y_R が低下する．よって、反応律速を実現したければ、長方形を流体セグメント断面形状に選んでいるときは ϕ の値のみを考慮すればよい．しかし、直角三角形を流体セグメント断面形状に選んでいるときは ϕ の値のみでなく w の値も考慮しなければならない．

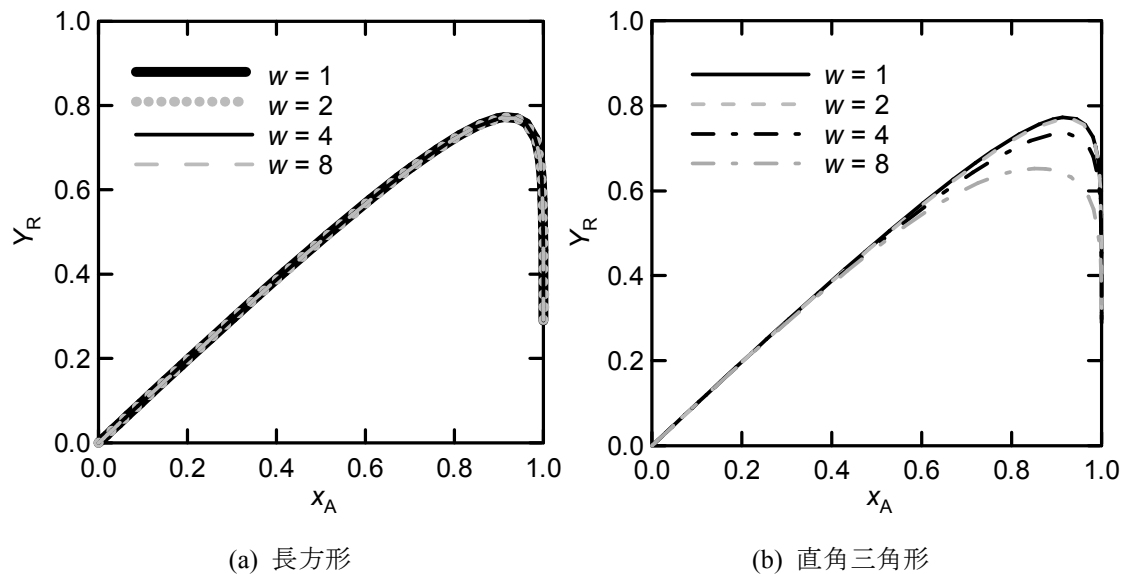
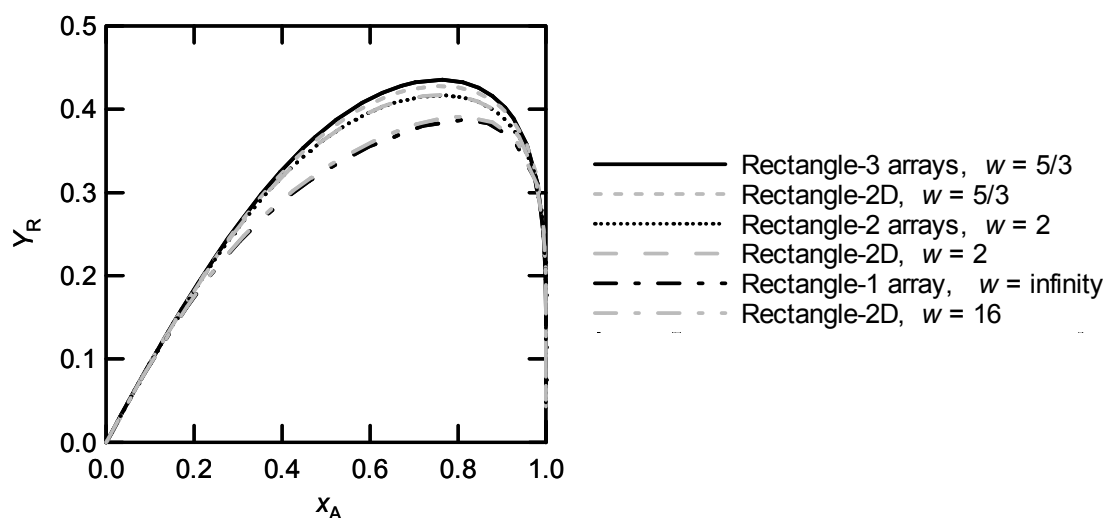


図 2.22 w の Y_R への影響 ($\phi = 10^1$)

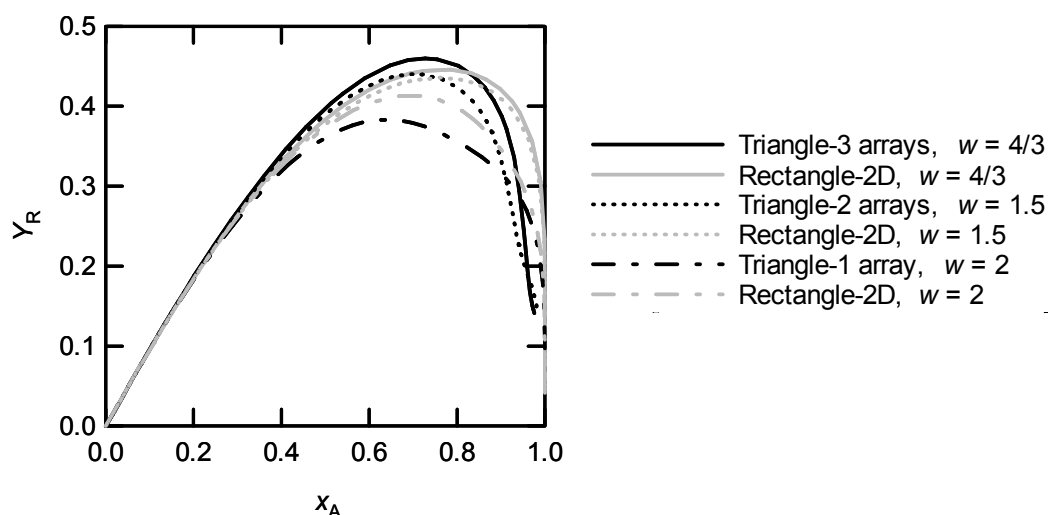
(b) 流体セグメントの配列の影響

次に、原料を供給するときの流体セグメント配列が異なる場合にも提案した無次元数で混合性能が表現できるかを調べていく．まずは $\phi = 10^3$ のときの結果について考察していく．図 2.23 は、図 2.15 に示した様々な流体セグメントの配列で原料が与えられる反応器での R の収率と A の反応率の関係を示したものである．流体セグメントの断面形状が正方形のとき、Rectangle-2D は図 2.15(a-1)–(a-3) に示したそれぞれの反応器と無次元数が一致する．Rectangle-2D で $w = 16$ のとき、この反応器は Rectangle-1 array と反応器性能が同一になる． $w = 16$ の Rectangle-2D では、拡散距離が短い方向、つまり、図 2.15 の y 方向への拡散による混合が x 方向に比べてずっと速く進む．長方形ではアスペクト比が大きいと、拡散距離の短い y 方向の拡散が主になり、これ以上の w の増加による混合速度や収率への影響はないと考えられる．よって、Rectangle-2D で $w = 16$ の反応器性能は $w = \infty$ と同じになっていると推測できる．以上から、正方形断面の流体セグメント配列の生成物収率への影響は w で対応できることを示している． ϕ と w を用いれば、ある一辺の長さの正方形断面である配列で並んだ流体セグメントの反応器での生成物収率を推算できる．

流体セグメントの断面形状が直角二等辺三角形のときは、図 2.15(b-1)–(b-3) に示したそれぞれの反応器と無次元数に対応する Rectangle-2D の R の収率の差が、図 2.15(a-1)–(a-3) の反応器と Rectangle-2D の差よりも大きくなる。Triangle-3 arrays は無次元数に対応する Rectangle-2D よりも Y_R の最大値が高い。だが一方で、各流体セグメント配列の Triangle-1 array になると Rectangle-2D よりも Y_R が低くなる傾向は、前節での w の影響についての議論のときと類似している。この結果も、 w の変化による反応器性能への影響が流体セグメントの断面形状が直角三角形の反応器では長方形のものよりも大きいことを示している。よって、断面形状が直角三角形の場合は、断面形状が長方形のものよりも、多数並列に流体セグメントを配列することによって w を小さくすることが混合速度の向上により有効であると推察できる。



(a) 長方形



(b) 直角三角形

図 2.23 各断面形状をもつ流体セグメントの配列による R の収率への影響 ($\phi = 10^3$)

次に、 $\phi = 10^1$ の場合の結果について図 2.24 を用いて考察する．図 2.23 の結果と ϕ の値以外は同じ条件である．両断面形状の流体セグメントを用いた反応器で、配列によらず収率は反応律速と一致する．図 2.22 でみたように、Rectangle-2D では w に Y_R が依存しないので、有限数配列の正方形断面形状で原料が供給される反応器と無次元数に対応する Rectangle-2D は、この ϕ の値のときは任意の w で Y_R が一致する．Triangle-2D でも w が 2 以下までは w によらず Y_R は反応律速のときのものと同一であった．一方、流体セグメントの幾何設計因子を決定する際には、混合性能以外の視点も必要になる．その視点の一つとしては反応流体を流体セグメントに分割する流路の形成しやすさが挙げられる．今回の流体セグメントの断面形状・配列の中で Reacangle-1 array が最も実現しやすいと考えられる．このような配列や断面形状は interdigital mixer⁵⁾ や SuperFocus mixer⁶⁾ にみられる．

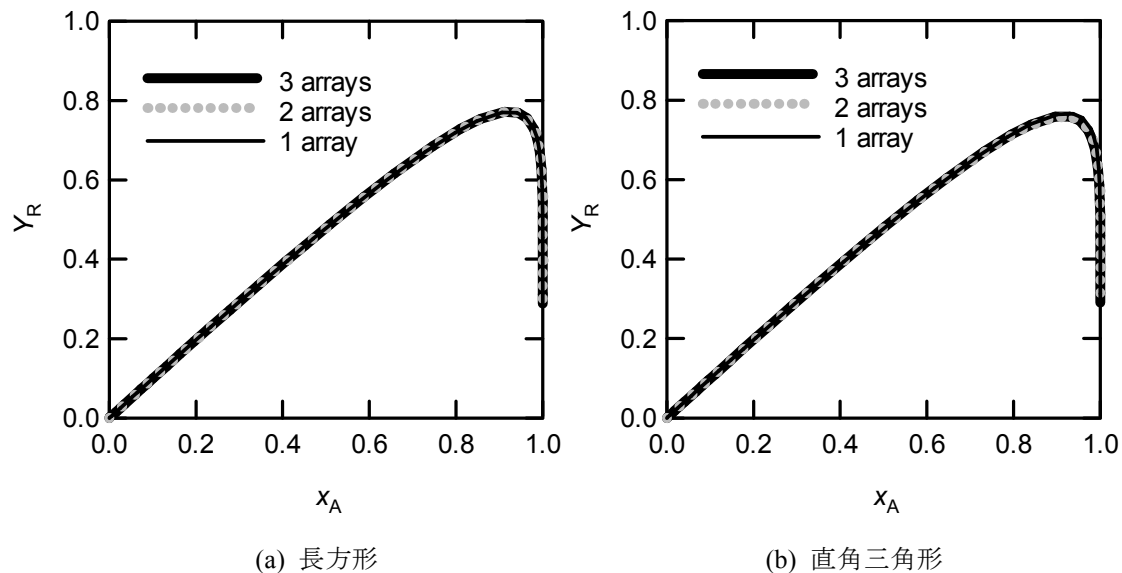


図 2.24 各断面形状をもつ流体セグメントの配列による R の収率への影響 ($\phi = 10^1$)

(c) 層流の速度分布による無次元数の有効性への影響

前節までは無次元数を定義したときの仮定を CFD シミュレーションにも導入して、異なる設計因子もつが共通の無次元数をもつ反応器での目的生成物選択率を比較してきた．ここでは、層流の速度分布を導入して現実の反応器の流れに近づけたときに、平坦な速度分布の仮定から導かれた無次元数を用いて混合性能推算ができるかを検証していく．ただし、反応器入口では、速度分布は平坦としているため、すべりなし条件を反応器の壁に与えたとき、反応器入口に層流速度分布が発達するために速度助走距離 L_e [m] が必要になる．この長さは、

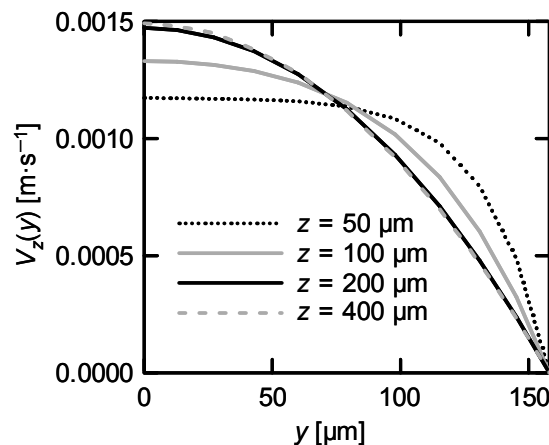
$$L_e/D_h = 0.379 \exp(-0.148 Re) + 0.0550 Re + 0.260 \quad (2.11)$$

で与えられ、ここで D_h 、 Re はそれぞれ流路の水力相当直径 [m] とレイノルズ数である⁷⁾．

$\phi = 10^3$ の反応器で比較すると、速度助走距離は Triangle-3 arrays で最長の 1.9×10^{-3} m となり ($Re = 2.8$, $D_h = 2.8 \times 10^{-3}$ m), Rectangle-1 array で最短の 4.0×10^{-4} m となる ($Re = 0.63$, $D_h = 6.3 \times 10^{-4}$ m). 図 2.25 に, Rectangle-1 array と Triangle-3 arrays の反応器内での y 方向に速度分布が発達するところを示す. 高さ方向 (y 方向) の中央位置を対称面として速度分布は対称に発達するので, 高さ方向の半分の領域の速度のみを示した. Rectangle-1 array では, 高さ方向に対称境界を用いているので, $y = 0$ m が流路高さ方向の中央位置, つまり流速が最大になる位置に対応し, $y = 1.58 \times 10^{-4}$ m が壁になる. Triangle-3 arrays では, $y = 7.12 \times 10^{-4}$ m が流路高さ方向の中央位置に対応し, $y = 0$ m が壁になる. 幅方向の両脇には壁がないので, z 方向にみると速度分布は均一であり, 同一 z 座標の反応器断面での速度分布は y 座標のみに依存する. このため, 平行平板間に流れが発達するのと同じ状況になり, 平均流速が $0.001 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ のときの速度分布が完全に発達したときの軸方向速度分布 $v_z(y)$ は,

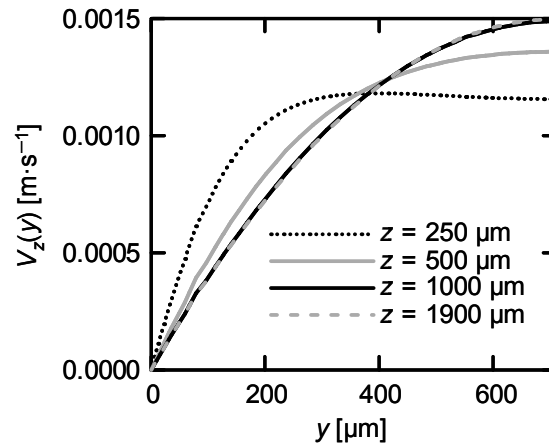
$$\begin{aligned} v_z(y) &= 0.0015 \left\{ 1 - \left(\frac{y}{1.58 \times 10^{-4}} \right)^2 \right\} \quad (\text{Rectangle-1 array}, \phi = 10^3), \\ v_z(y) &= 0.0015 \left\{ 1 - \left(\frac{y - 7.12 \times 10^{-4}}{7.12 \times 10^{-4}} \right)^2 \right\} \quad (\text{Triangle-3 arrays}, \phi = 10^3) \end{aligned} \quad (2.12)$$

となる. 両図の速度分布で z 座標が最大のものが, z 座標が助走距離と同一のときのものである. これらの速度分布は, 式(2.12) の速度分布に一致する. よって, CFD シミュレーションの結果から得られる速度助走距離と, この推算式によるそれはおよそ一致するといえる. ただし, 式(2.11) で求められる速度助走距離の半分程度で速度分布はほぼ発達を終える. z 座標が速度助走距離と同じ位置では, Triangle-3 arrays は $x_A = 0.58$, Rectangle-1 array は $x_A = 0.10$ である. よって, 速度助走距離の範囲内で反応はある程度進むことになる.



(a) Rectangle-1 array

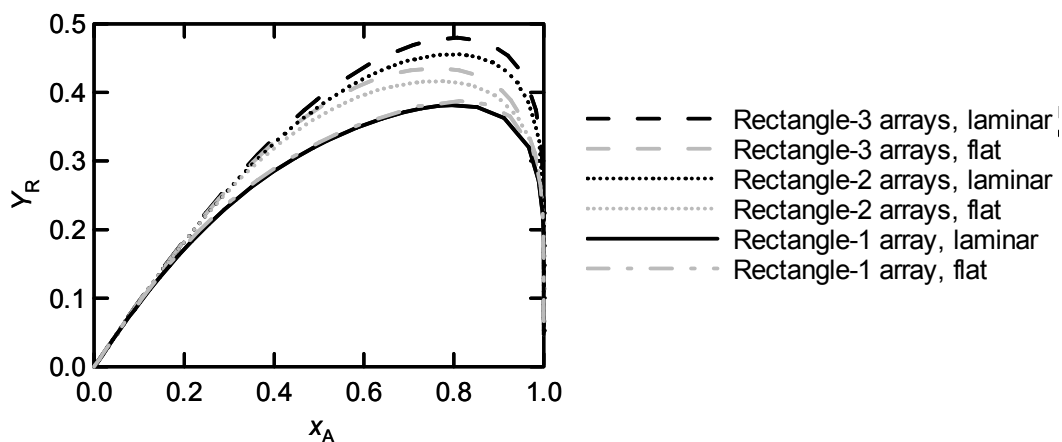
図 2.25 反応器内での層流速度分布発達 ($\phi = 10^3$)



(b) Triangle-3 arrays

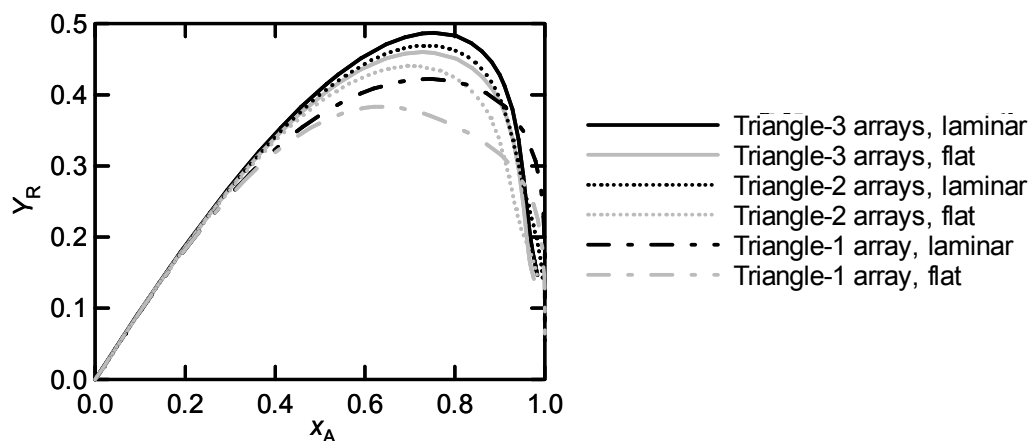
図 2.25 反応器内での層流速度分布発達 ($\phi = 10^3$) (続き)

$w = 10^3$ のときの, y 方向に平坦または層流の速度分布がある場合に, 各セグメント配列の反応器の Y_R を示したのが図 2.26 である. **Rectangle-1 array** では層流の速度分布を適用しても R の収率が変化しない. この反応器では, 深さ方向に濃度分布がない. よって, y 方向の速度分布の影響が小さい. 速度分布が y 方向に発達すると流路中央に反応流体が集まることになるため, 他の反応器では y 方向に層流の速度分布があるほうが平坦な速度分布がある場合よりも R の収率が高い. たとえば, 図 2.27 に 3 列配列で両断面形状の反応器で A の濃度分布を示す. y 方向に層流速度分布が発達することで, 2 列目のセグメントは縮流していることがわかる. その結果, y 方向に層流速度分布が発達することで, 平坦な速度分布が与えられたときにセグメントの高さ, つまり w を小さくすると同様の効果が現れる. たとえば, **Rectangle-3 arrays** ($\phi = 10^3, w = 5/3$) で層流速度分布がある場合は, **Rectangle-2D** ($\phi = 10^3, w = 5/3$) で平坦な速度分布と収率が一致する. この結果は, 層流速度分布である無次元数の組をもつ反応器では, 平坦な速度分布で同一の無次元数の反応器を用いて性能を推算した場合よりも性能が同じか上回るようになることも示唆している.



(a) 断面形状が長方形の流体セグメントを用いた場合

図 2.26 層流速度分布による R の収率への影響 ($\phi = 10^3$)



(b) 断面形状が直角三角形の流体セグメントを用いた場合

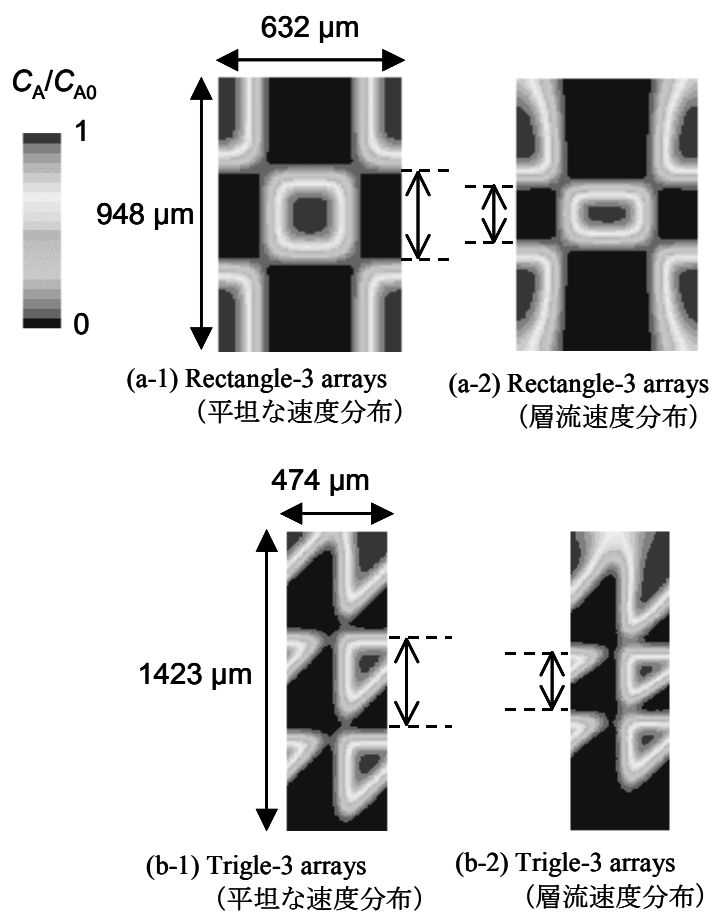
図 2.26 層流速度分布による R の収率への影響 ($\phi = 10^3$) (続き)図 2.27 速度分布による A の濃度分布への影響 ($\phi = 10^3$)

図 2.28 に、 $\phi = 10^1$ のときの Rectangle-3 arrays と Triangle-1 array での層流速度分布の収率への影響を示す。 $\phi = 10^3$ のときに速度分布の影響が大きかったことからこの二つを選んだ。 $\phi = 10^3$ では、 Y_R は速度分布に依存していない。 $\phi = 10^1$ のときには、他の配列・断面形状の流体セグメントを用いた反応器でも Y_R が速度分布に依存していないことも確認した。これらの結果は、層流の速度分布があっても反応律速条件の閾値は変化しないこと、そしてそれゆえ反応律速が実現されるときはとくに平坦な速度分布の近似が妥当であることを示している。したがって、平坦な速度分布の近似を用いて定義された無次元数で、層流の速度分布がある反応器でも、流体セグメントを設計できることが明らかになった。

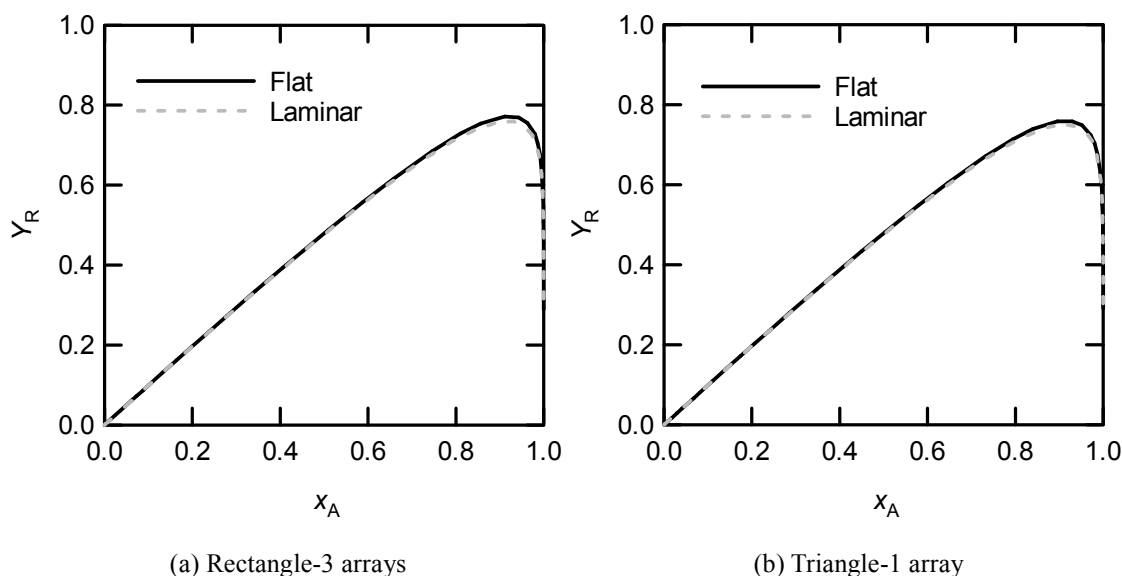


図 2.28 層流速度分布による R の収率への影響 ($\phi = 10^1$)

2.6 結言

本章では、流体セグメントによる混合操作を用いるマイクロリアクターにおいて、流体セグメントの幾何設計因子の反応器性能への影響を表現できる二つの無次元数を導入した。この無次元数は、反応と拡散の速度比 ϕ と反応器断面の 2 次元方向の平均拡散距離のアスペクト比 w である。本章で考慮した流体セグメントの幾何設計因子は、反応器入口での流体セグメント断面のある配列・形状であり、この幾何設計因子に対するこれらの無次元数の決定方法も提案した。この無次元数を用いた混合性能・組成の予測や、目的とする反応器性能を示す流体セグメントの設計を行うことの妥当性を CFD シミュレーションによって検証した。

まず、無次元数 ϕ のオーダーで、流体セグメントの断面形状によらず反応が反応律速条件下で進んでいるかどうかを判断できることがわかった。この閾値を用いることで、反応律速になる理想的な混合を実現できる最大のセグメントのサイズを決めることができる。また、

複合反応の反応速度の比によって反応律速になる ϕ の閾値は変化する。一方、無次元数 w で流体セグメントのアスペクト比・配列の拡散混合への影響を代表できる。流体セグメントの断面形状が直角三角形のほうが長方形よりも w による生成物収率に大きな影響が現れる。直角三角形を流体セグメントの断面形状として用いるときは、 ϕ の値を反応律速になるオーダーにするだけでなく、 w を1に近づけるように流体セグメントを設計することが必要である。長方形が断面形状の場合は、 ϕ が反応律速になるオーダーになるサイズにすれば、 w の影響を考慮する必要はない。さらに、ある無次元数の組をもち、内部で層流の速度分布が発達する反応器では、平坦な速度分布で同一の無次元数の反応器を用いて性能を推算した場合よりも性能が同じか上回ることになる。層流の速度分布があっても、 ϕ が反応律速条件の閾値となる値のときは、 Y_R は変化しないことも確認した。したがって、平坦な速度分布の近似を用いて定義された無次元数で、層流の速度分布がある反応器でも、流体セグメントを設計できる。

混合性能、生成物収率・選択率に加えて、幾何設計因子の操作性への影響も考慮する必要がある。たとえば、本章では、等温条件を仮定した。等温条件にする容易さは幾何設計因子によって異なる。さらに、反応器内全体が等温になるような操作は、マイクロリアクターでも、とくに高発熱反応では困難であり、必ずしも最適な操作になるというわけでもない。その上、幾何設計因子による反応器製作コストと幾何設計因子の関係も必要になる。これらのトレードオフで実際の反応器を設計することになる。非等温系への拡張については第4章で議論する。

文献

- 1) He, S. and J. A. Gotts, *J. Fluid Eng.*, **126**, 1033–1038 (2004).
- 2) Morini, G. L., *J. Fluid Eng.*, **126**, 485–489 (2004).
- 3) Levenspiel, O.; *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, USA (1998).
- 4) Street, R. L., G. Z. Watters and J. K. Vennard; *Elementary Fluid Mechanics*, 7th ed., pp. 50, 697, John Wiley & Sons, New York, USA (1996).
- 5) Ehrfeld, W., K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe and T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1075–1082 (1999).
- 6) Hessel, V., T. Dietrich, A. Freitag, S. Hardt, C. Hofmann, H. Löwe, H. Pennemann and A. Ziogas, *Proc. 6th Int. Conf. on Microreaction Technology*, 297–305 (2002).
- 7) Dombrowski, N., E. A. Foumeny, S. Ookawara and A. Riza, *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 472–476 (1993).

第 3 章

異なるサイズ・原料濃度の流体セグメントの組み合わせによる混合操作の有効性

3.1 緒言

第 1 章の検討で、反応系の反応速度論に応じて流体セグメントを設計して混合を制御することが複合反応における効率的な合成に有効であることがわかった。第 2 章では、均一な流体セグメントを反応器入口に周期的に配列して原料供給を行う反応器に対して、流体セグメントサイズを決定する方法を述べた。流体セグメントの接触による拡散混合を用いたマイクロミキサーでも、一般的には均一なサイズの流体セグメントを生成する流路になっている^{1,2)}。しかし、流体セグメントを設計し、所与の反応系・生産条件に最適な濃度分布を実現したい場合、均一な流体セグメントを多数用いて原料供給・混合を行うことが最適とはかぎらない。層流の精緻な流れの下では、サイズ・原料濃度の異なる流体セグメントを組み合わせた流体操作によって、流体セグメントごとに異なる機能をもたせ、より柔軟で、精密な反応器内の濃度分布の設計が可能になると考えられる。ここでは、異なるサイズ・原料濃度の流体セグメントの組み合わせによる混合操作の有効性を CFD シミュレーションを用いて検討した。この結果から、目的生成物収率向上のためにどのように流体セグメントのサイズや原料濃度を組み合わせるのがよいかについて考察した。

3.2 設計因子の組み合わせ方

最初に、本章で検討した薄層流体セグメントの幅・濃度原料の組み合わせ方を説明する。まず、各原料について二つずつ（2 成分で計四つ）の流体セグメントで原料を供給する反応器の流体セグメントの幅・原料濃度とそれらの反応器入口での配置方法を示す。さらに、一方の原料を一つの流体セグメントで流路中央から、もう一方の原料を二つの流体セグメントで流路の両脇から供給する、三つの流体セグメントを用いて原料供給を行う反応器での流体セグメントの幅・原料濃度とそれらの入口での配置方法を示す。なお、いずれの配置においても、反応器は平行平板間の流路として、CFD シミュレーションでは 2 次元でモデル化した。

3.2.1 4 セグメント配置

まずは、各原料について二つずつ（2 成分で計四つ）の流体セグメントで原料を供給する反応器について、各原料の二つの原料濃度は同じにして幅の組み合わせを変えた場合と、各原料の二つの流体セグメント幅は同じにして原料濃度の組み合わせを変えた場合の流体セグメントの幅・原料濃度を示す。この配置を 4 セグメント配置とよぶことにする。

(a) 薄層流体セグメントの幅の組み合わせ

各原料の反応流体が二つの流体セグメントに分割されて反応器に供給されるとき、その二つのセグメントの幅を異なるものにして組み合わせる配置の反応器についてまずは検討した。図 3.1 に、それぞれの反応器の入口での流体セグメントのサイズの組み合わせ方と配置を示した。ここで扱う反応器へは、いずれも原料 B の原料供給濃度 $C_{B0} = 10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $C_{B0}/C_{A0} = 2$ で原料が供給される。流体セグメントの組み合わせと配置として、次の 5 通りを考えた。

- Base case：平行平板間に均等な幅 $50 \mu\text{m}$ の流体セグメントがある配置（図 4.1(a)）
- Center-wide：中央に幅の広い流体セグメントがある配置（図 4.1(b)）
- Center-narrow：中央に幅の狭い流体セグメントがある配置（図 4.1(c)）
- Upper-narrow：上部に幅の狭い流体セグメント，下部に幅の広い流体セグメントを配置し，A の幅の狭い流体セグメントが壁側にした配置（図 4.1(d)）
- Upper-wide：上部に幅の広い流体セグメント，下部に幅の狭い流体セグメントを配置し，A の幅の広い流体セグメントが壁側にした配置（図 4.1(e)）

流路幅は $200 \mu\text{m}$ で一定としており，平均の流体セグメント幅はすべての場合で $50 \mu\text{m}$ とした。Base case 以外については，幅の狭い流体セグメントの幅を W_1 ，幅の広い流体セグメントの幅を W_2 として，薄層流体セグメントの幅の組み合わせを， $(W_1, W_2) = (10 \mu\text{m}, 90 \mu\text{m}), (20 \mu\text{m}, 80 \mu\text{m}), (30 \mu\text{m}, 70 \mu\text{m}), (40 \mu\text{m}, 60 \mu\text{m})$ の 4 通りに変化させた。

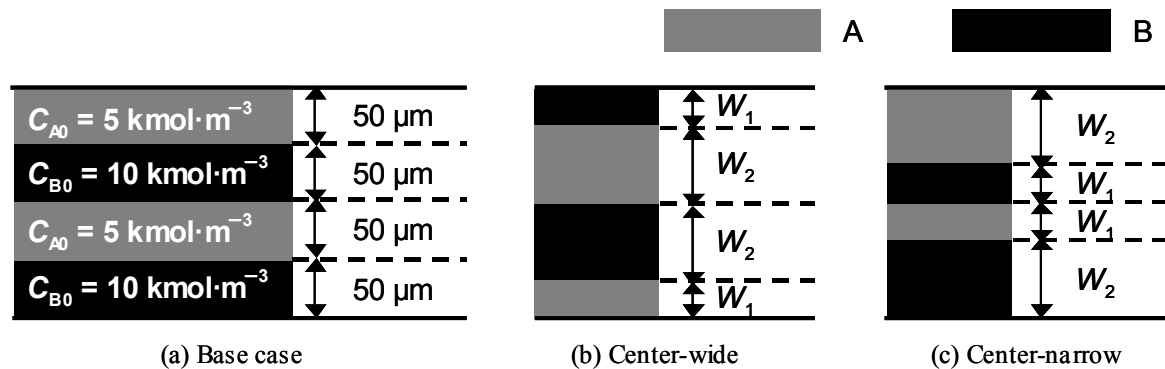


図 3.1 流体セグメントの濃度とサイズの組み合わせと配置（4 セグメント配置）

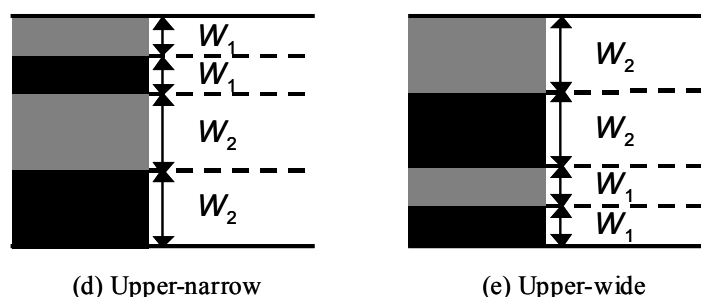


図 3.1 流体セグメントのサイズの組み合わせと配置 (4 セグメント配置) (続き)

(b) 薄層流体セグメントの原料濃度の組み合わせ

次に、流体セグメントによって原料濃度が異なる場合について考えてみる。図 3.2 に示すように、平行平板間に均等な幅 $50\ \mu\text{m}$ の流体セグメントを A・B で二つずつ、合計四つ配置して原料供給を行う反応器を扱う。流路幅は $200\ \mu\text{m}$ で一定である。濃度の組み合わせ・配置について次の 5 通りを考えた。

- Base case: 各原料の二つの流体セグメントの原料濃度を同じにした配置 (図 4.2(a), 図 4.1(a) と同じ反応器)
- Center-concentrated: 中央に濃度が高い流体セグメントがある配置 (図 4.2(b))
- Center-dilute: 中央に濃度が低い流体セグメントがある配置 (図 4.2(c))
- Upper-dilute: 上部に濃度が低い流体セグメント、下部に濃度が高い流体セグメントがある配置で、B の濃度が高い流体セグメントが壁側にした配置 (図 4.2(d))
- Upper-concentrated: 上部に濃度が高い流体セグメント、下部に濃度が低い流体セグメントを配置し、A の濃度が高い流体セグメントが壁側にした配置 (図 4.2(e))

Base case の原料濃度は、A は $C_{A0} = 5\ \text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、B は $C_{B0} = 10\ \text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ とした。平均の原料濃度はすべての配置の反応器で $C_{A0} \cdot C_{B0}$ に一致する。Base case 以外については、原料濃度の低いセグメントの原料濃度を $C_{j0,1}$ 、原料濃度の高いセグメントの原料濃度を $C_{j0,2}$ ($j = A, B$) とし、薄層流体セグメントの原料濃度の組み合わせ ($C_{j0,1}, C_{j0,2}$) を、 $(C_{j0,1}, C_{j0,2}) = (0.2C_{j0}, 1.8C_{j0}), (0.6C_{j0}, 1.4C_{j0}), (0.4C_{j0}, 1.6C_{j0}), (0.8C_{j0}, 1.2C_{j0})$ の 4 通りに変化させた。

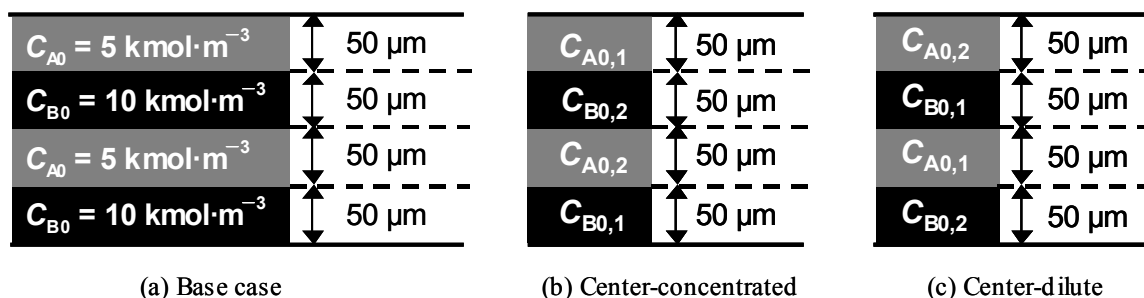


図 3.2 流体セグメントの濃度の組み合わせと配置 (4 セグメント配置) (続き)

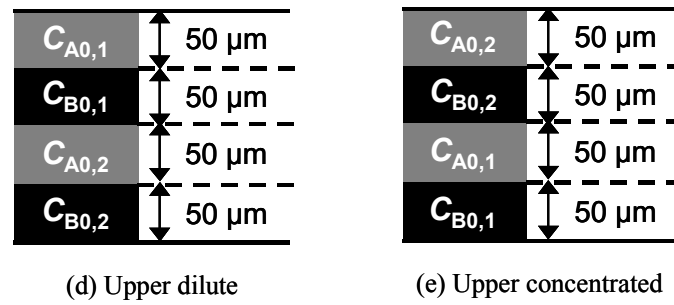


図 3.2 流体セグメントの濃度の組み合わせと配置 (4 セグメント配置) (続き)

3.2.2 3 セグメント配置

次に、一方の成分の流体セグメントが反応器流路中央から供給され、もう一方の反応流体が二つの流体セグメントに分割されて流路両端から供給される流体セグメントの配置の反応器について検討した。この配置では、原料を供給するための流体セグメントの総数は 3 になるので、この配置の反応器の総称を 3 セグメント配置とよぶことにする。図 3.3 は、それぞれの反応器の入口での流体セグメントの配置を示したものである。流路全体の幅は $200\ \mu\text{m}$ で一定として、反応器流路中央に配置された流体セグメントの幅を 3 通りに変化させた。各配置の反応器に供給される反応物の総モル流量を一定としている。よって、流路中央に配置された流体セグメントの幅の変化に応じて、両端の流体セグメントの幅、各成分の流体セグメント内濃度も変化する。また、二つの反応物の配置を逆にした反応器のシミュレーションも行った。各流体セグメントの配置の反応器は図中の略称を用いて参照した。

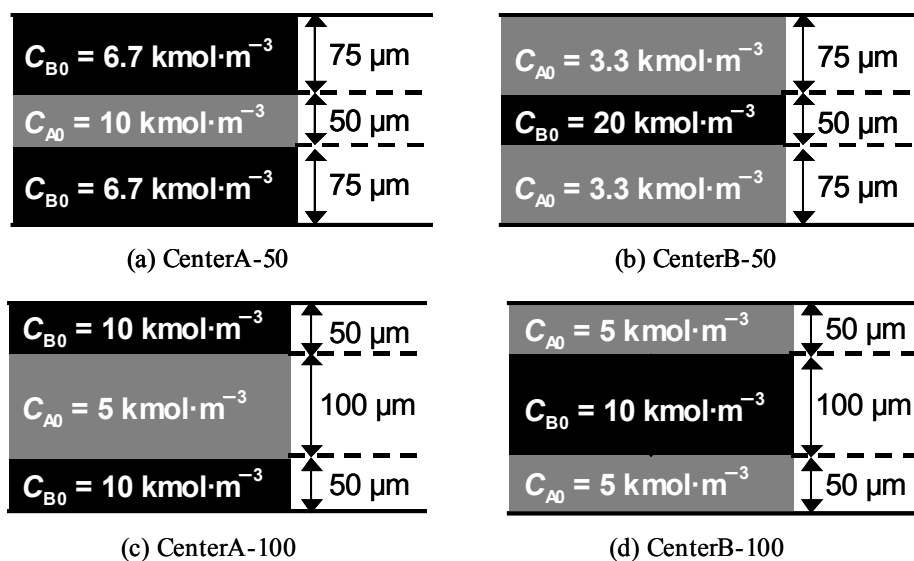


図 3.3 流体セグメントの濃度とサイズの組み合わせ (3 セグメント配置)

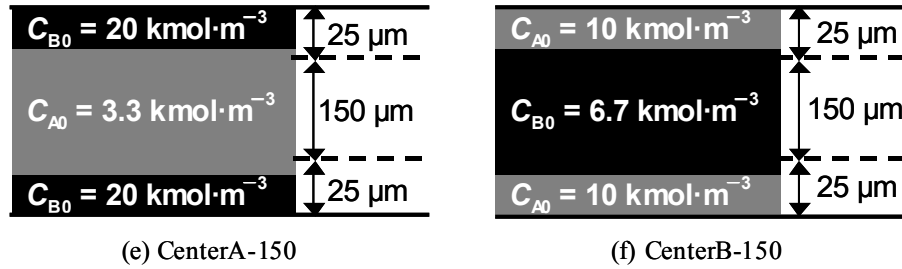


図 3.3 流体セグメントの濃度とサイズの組み合わせ (3 セグメント配置) (続き)

3.3 CFD シミュレーションの方法

CFD シミュレーション全体における反応器の設定を述べる。反応流体は、反応器入口で図 3.1 から 3.3 に示したように薄層流体セグメントに分割される。反応器では、流れは層流とし、拡散によってのみ混合する。A と B の界面から、拡散混合が進んでいき、反応が起こる。反応器内で進む逐次・並列反応の反応式・反応速度式は次のとおりである。



ここで、A・B を反応物、R を目的生成物、S を副生成物とする。 r_i は i 段目の反応速度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]、 k_i は i 段目の反応速度定数で $k_1 = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $k_2/k_1 = 0.1$ (等温系のため定数)、 C_j は成分 j のモル濃度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$]、反応次数は、1 段目・2 段目の反応ともに各成分について 1 次、全体で 2 次である。すべての成分について、ここでも拡散係数を液相反応一般のオーダーである $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。反応流体の物性は、密度が $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、粘度が $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。反応流体が均一な流速 $0.002 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で流入してくるものとし、反応器内で層流の速度分布が発達するものとした。反応器長さは 1 cm 、反応流体の反応器内平均滞留時間は 5 s とした。上記の設定と前節で説明した流体セグメントの濃度やサイズをもつ流体セグメントの配置を用いて、CFD シミュレーションを行って反応器内の各成分の濃度分布を求め、R の収率 Y_R と A の反応率 x_A の関係を反応器性能の評価指標として算出した。反応率と収率の関係は、反応器内各軸方向位置における A と R の軸方向に垂直な断面の質量平均から求めた。比較のために、幅 $200 \text{ } \mu\text{m}$ の流路の反応器入口から原料が混合された状態で供給される場合 (Mixed と略記) の CFD シミュレーションも実施した。離散化は長方形メッシュで行い、総メッシュ数は表 3.1 に示すとおりとした。総メッシュ数の収束解への影響がないことも確認した。その他の CFD シミュレーションにおける収束計算の方法は第 1 章で説明したとおりである。

表 3.1 各原料供給セグメント配置の離散化メッシュ数

			メッシュ数
4セグメント	サイズの 組み合わせ変更	Base case	8,000
		Base case以外	10,000
	濃度の 組み合わせ変更	全配置	8,000
3セグメント		CenterA,B-50	12,000
		CenterA,B-100	8,000
		CenterA,B-150	10,000
Mixed			8,000

3.4 結果と考察

本節では、前節で示した 4 セグメント配置、3 セグメント配置の反応器の順に CFD シミュレーションの結果について考察する。さらに、セグメント数が異なる配置の反応器間の差についても考察する。

3.4.1 4 セグメント配置

まず、4 セグメント配置の反応器について、各原料の二つの原料濃度は同じにして幅の組み合わせと流体セグメントの配置を変えた反応器と、各原料の二つの流体セグメント幅は同じにして原料濃度の組み合わせと流体セグメントの配置を変えた反応器内における R の収率の変化について考察する。

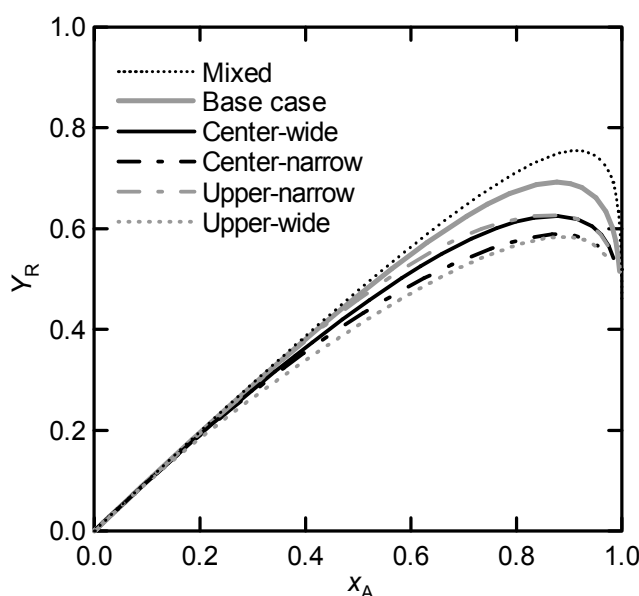
(a) 薄層流体セグメントの幅の組み合わせ

図 3.4 は、図 3.1 に示した各薄層流体セグメントの幅の組み合わせごとに各流体セグメント配置の反応器内の Y_R と x_A の関係を示したものである。比較のために、幅 $200\ \mu\text{m}$ の流路の反応器入口から原料が混合された状態で供給される場合（Mixed と略記）の同様の関係も合わせて示した。Base case 以外の四つの位置については、薄層流体セグメント幅の組み合わせのいずれに対しても、同じ x_A での Y_R 、つまり R の選択率は、Center-wide と Upper-narrow が同じ程度か前者のほうが高く、Center-narrow と Upper-wide は前の二つの配置を用いた反応器よりも低くなる。流路両端の流体セグメントは、この流体セグメントは他成分との界面が一つしかないため、他成分と二つの界面をもつ中央の流体セグメントに比べて混合が遅くなる。Base case では、Center-wide よりも両端セグメント大きく、この両端の混合が遅い。この両端にある流体セグメントの成分の混合の遅さによって、薄層幅の組み合わせによっては、反応器全体での混合性能の低下の影響がより強くなり、とくに A が高反応率になるときに Y_R が Base case は Center-wide より低くなることもある。また、Upper-narrow の R の選択率が高くなるのは流路の上二つのセグメント間で迅速に混合が進み R が生成しやすく、これらの流体セグメントの直下には A が主に存在するために式(3.1) の 2 段目の反応による R の消費が起こ

りにくいためである。一方, **Center-narrow** では両端のセグメントがさらに大きくなり, これらの流体セグメントによる反応器全体の混合性能への影響が支配的になるため, **Base case** よりも混合が遅くなり, R の選択率もより低くなる。 **Upper-wide** でも A の大きなセグメントが流路壁側にあり, A と B の拡散距離が長くなってしまうので混合性能が低下し, R の選択率が低下すると考えられる。混合性能と R の選択率の配置による序列は, W_1 と W_2 の組み合わせによって変化する。

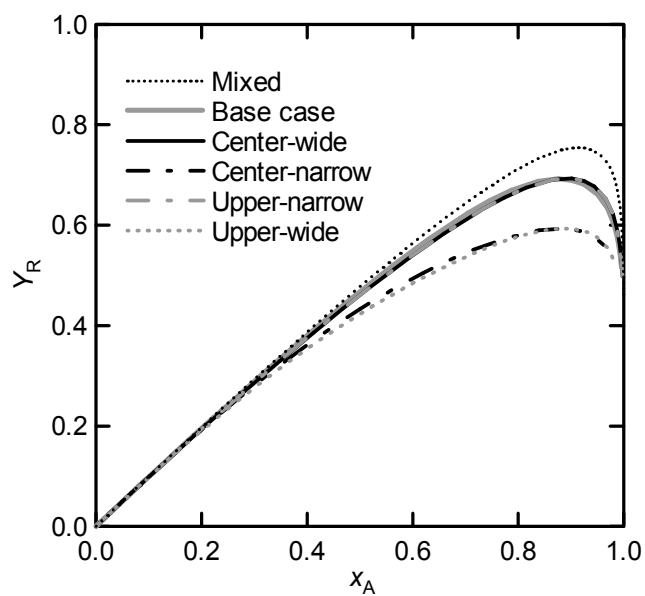
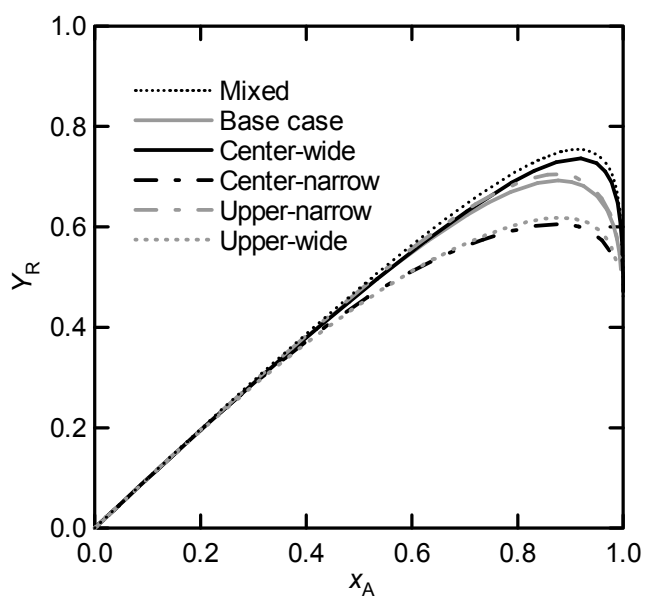
次に, 薄層幅の組み合わせを変えたときに R の選択率がどのように変化するかを検討する。 **Center-wide** と **Upper-narrow** では, 薄層幅の組み合わせの選択率への影響が大きく, **Center-narrow** と **Upper-wide** では影響が小さい。 $W_1 = 10 \mu\text{m}$, $W_2 = 90 \mu\text{m}$ のセグメント幅を組み合わせた場合が最も R の選択率が低くなり, **Center-wide**, **Center-narrow**, **Upper-narrow**, **Upper-wide** のいずれも **Base case** より Y_R が低くなっている。これは, 大きいセグメントが幅方向全体に与える影響が強くなり, 実質の拡散距離が大きくなってしまうためであると考えられる。 W_1 を大きくしていくと, 幅の組み合わせの効果が強く現れるようになり, とくに **Center-wide** と **Upper-narrow** では R の選択率が上がり, $W_1 = 30 \mu\text{m}$ と $40 \mu\text{m}$ では **Base case** よりも R の選択率が高くなる。ただし, **Mixed** よりも Y_R が高くなることはない。 $W_1 = 40 \mu\text{m}$ まできると, 各原料に対してそれぞれ二つある流体セグメント幅の差が小さくなるので, 5 配置間の Y_R の差も小さくなり, **Base case** に近づいてくる。このため, **Center-wide** では $W_1 = 30 \mu\text{m}$ のときに R の選択率が最大になる。

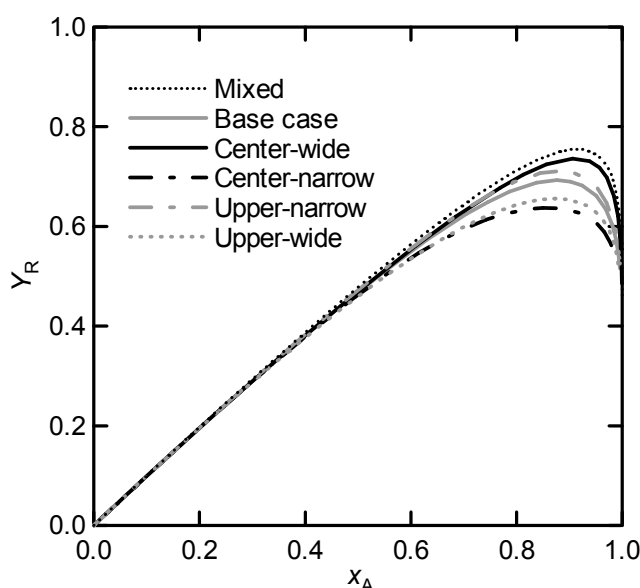
以上の結果から, 平均流体セグメント幅が同じでも, 流体セグメント幅の組み合わせや配置を適切に選ぶことで同じサイズのセグメントを配列した場合よりも目的生成物の収率・選択率を向上可能なことが示唆された。



(a) $W_1 = 10 \mu\text{m}$, $W_2 = 90 \mu\text{m}$ の場合

図 3.4 幅の異なる薄層流体セグメントを組み合わせた場合の Y_R と x_A の関係

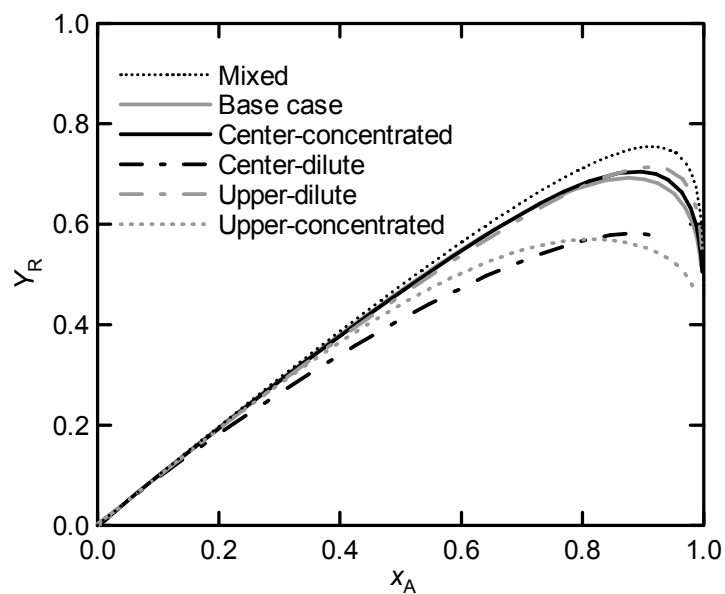
(b) $W_1 = 20 \mu\text{m}$, $W_2 = 80 \mu\text{m}$ の場合(c) $W_1 = 30 \mu\text{m}$, $W_2 = 70 \mu\text{m}$ の場合図 3.4 幅の異なる薄層流体セグメントを組み合わせた場合の Y_R と x_A の関係 (続き)

(d) $W_1 = 40 \mu\text{m}$, $W_2 = 60 \mu\text{m}$ の場合図 3.4 幅の異なる薄層流体セグメントを組み合わせた場合の Y_R と x_A の関係 (続き)

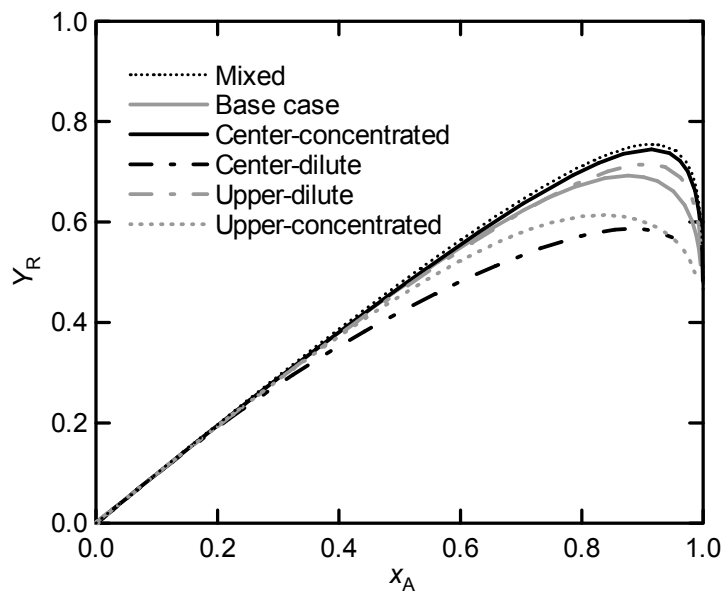
(b) 薄層流体セグメントの原料濃度の組み合わせ

各原料濃度の組み合わせに対して、図 3.2 に示した 5 種類の配置の反応器と Mixed における Y_R と x_A の関係を図 3.5 に示す。Base case 以外の四つの配置については、流体セグメント原料供給濃度の組み合わせのいずれに対しても、R の選択率は、Center-concentrated と Upper-dilute の流体セグメント配置の反応器のほうが Center-dilute と Upper-concentrated よりも高くなる。流路中央に原料 A の濃度の高い流体セグメントを配置する Upper-dilute と Center-concentrated は、他の配置の反応器よりも R の選択率が高くなる、このことから、幅の組み合わせについて考察した際の、幅の広い流体セグメントが原料濃度の高い流体セグメント、幅の狭い流体セグメントが原料濃度が低い流体セグメントに対応していると考えられる。濃度の組み合わせに対する R の選択率の変化も幅の組み合わせを変えたときのそれに対応する。 $C_{j0,1} = 0.2C_{j0}$, $C_{j0,2} = 1.8C_{j0}$ の原料濃度のセグメントを組み合わせでは、Base case 以外の四つの配置の反応器では Y_R が少し低下している。これは濃度の高いセグメントから原料のほとんどが供給されるようになるため濃度の高いセグメント間による反応が反応器全体の反応に支配的となり、濃度の上昇によって濃度が高いセグメント間の反応速度が上がり拡散律速に近づくためであると考えられる。 $C_{j0,1}$ が上がっていくと、Center-concentrated と Upper-dilute では R の選択率が Base case よりも高くなる。とくに Center-concentrated は $C_{j0,1} = 0.6C_{j0}$, $C_{j0,2} = 1.4C_{j0}$ で Mixed とほぼ同じ Y_R を与える。 $C_{j0,1} = 0.8C_{j0}$, $C_{j0,2} = 1.2C_{j0}$ になると、流体セグメント間の原料濃度差が小さくなるため、その配置の差による R の選択率の差も小さくなる。Center-concentrated と Upper-dilute では、この原料濃度の組み合わせのときに R の選択率が最大になっている。しか

し、 $C_{j0,1}$ をさらに上げると **Base case** と同一な流体セグメントの配置に近づいてしまうので、 R の選択率は低下しはじめると予想される．よって、濃度の組み合わせにも R の選択率を最大にするものがあると推察される．

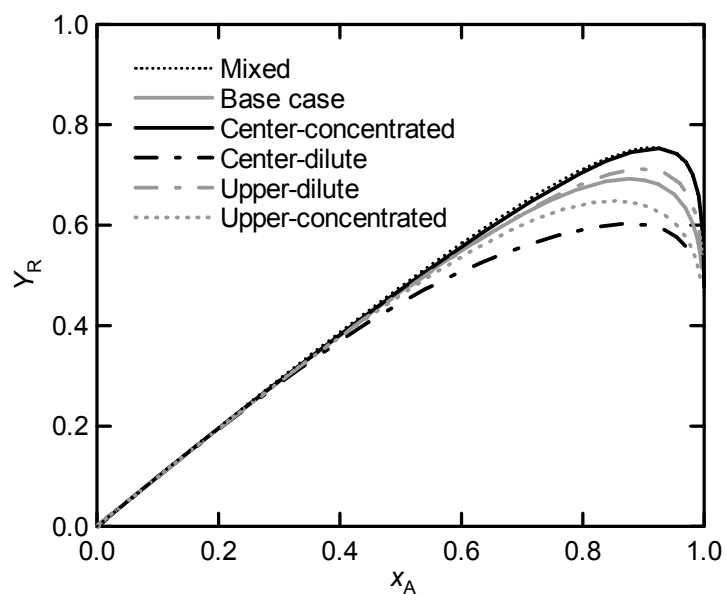
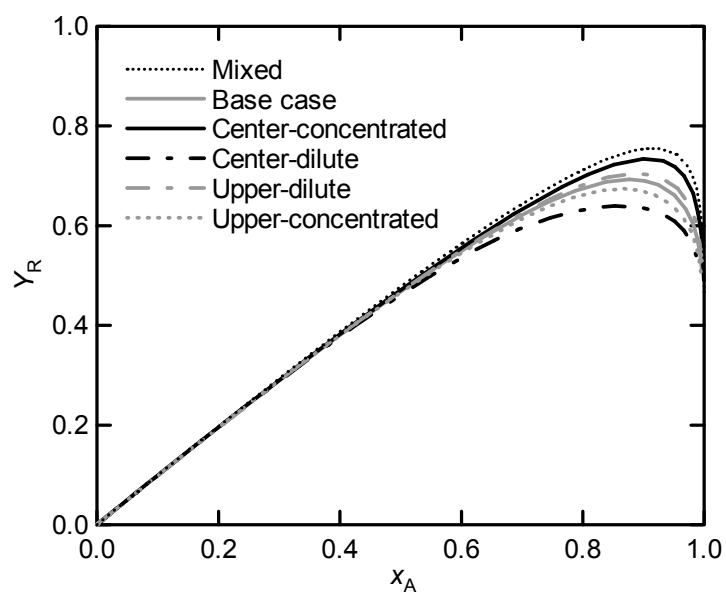


(a) $C_{j0,1} = 0.2C_{j0}$, $C_{j0,2} = 1.8C_{j0}$ の場合



(b) $C_{j0,1} = 0.4C_{j0}$, $C_{j0,2} = 1.6C_{j0}$ の場合

図 3.5 原料濃度の異なる薄層流体セグメントを組み合わせた場合の Y_R と x_A の関係

(c) $C_{j0,1} = 0.6C_{j0}$, $C_{j0,2} = 1.4C_{j0}$ の場合(d) $C_{j0,1} = 0.8C_{j0}$, $C_{j0,2} = 1.2C_{j0}$ の場合図 3.5 原料濃度の異なる薄層流体セグメントを組み合わせた場合の Y_R と x_A の関係 (続き)

3.4.2 3 セグメント配置

次に、3 セグメント配置について考察を行う．図 3.6 に、図 3.3 に示した各 3 セグメント配置の反応器内と Mixed の Y_R と x_A の関係を示す．A が中央から供給される反応器では、A の流体セグメントの幅が小さくなるほどが Y_R 高くなる．B が中央から供給される反応器と比較すると、A が最小の流体セグメントで供給される CenterB-150 の配置が最大の Y_R を与え、この場合は Mixed と同じ Y_R を与える．また、流路中央の流体セグメント幅を 100, 150 μm とした場合、B が中央に配置される場合のほうが、A が 2 分されて、A の拡散距離が短くなるため、A を中央に配置するよりも R の収率が高い．これらの結果は、A の流体セグメントを小さくすることが R の収率・選択率を向上させるために不可欠であることを示している．この理由は次のようになると考えられる．R が A と B の間に主に存在するので、B と R の拡散距離が A と B の拡散距離に比べて短くなる．よって、図 3.7 に示すように、A の流体セグメントを小さくすることで、B と R の拡散距離と B と A のその差が小さくなり、その結果、1 段目の反応が相対的に有利に進むようになる．

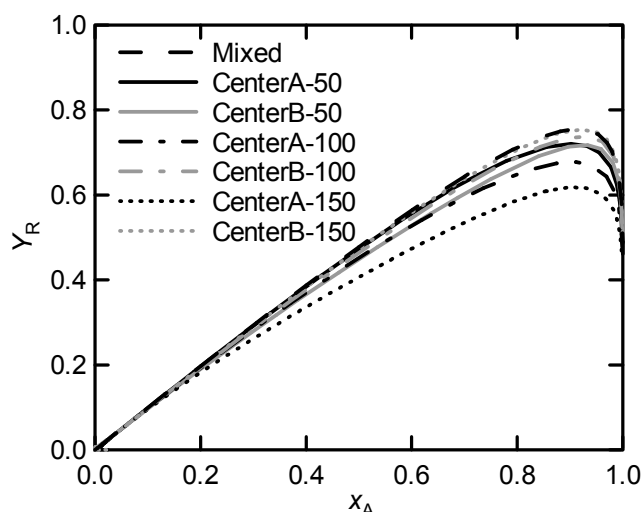


図 3.6 各 3 セグメント配置での Y_R と x_A の関係

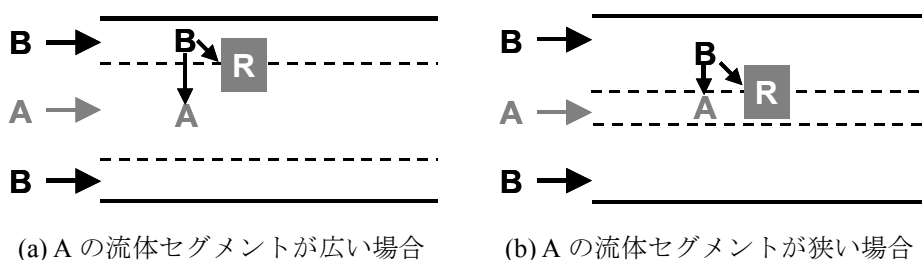


図 3.7 A の流体セグメント幅を狭くすることによる効果

さらに、4セグメント配置と3セグメント配置の Y_R と x_A の関係の比較した。図 3.8 に示すように、3セグメント配置の CenterA-50・CenterB-50・CenterB-100 と4セグメント配置の Base case の反応器より R の収率を比較してみる。同図には Mixed での Y_R と x_A の関係も合わせて示している。ここで選んだ3セグメント配置の三つの反応器では Base case のものより流体セグメントが同じサイズかそれより大きくなる。3セグメント配置の反応器では、4セグメント配置の Base case の反応器より R の収率の最大値が高くなり、Mixed の反応器により近い R の収率・選択率が得られる。3セグメント配置では、片方の原料成分だけがもう一方よりも薄層流体セグメント幅が小さくなっていることがこの傾向をもたらしていると考えられる。CenterA-50・CenterB-100 のように A のほうをより小さくすれば、図 3.7 にも示した A が B と反応するのに拡散距離の観点で B と R が反応するよりも不利であることの影響を軽減できる。CenterB-50 では、B が流路中央の狭い範囲に供給され、流路壁側に幅の広い A が供給される領域があり、A 側に拡散した R は B とすぐに反応できないため R の選択率が高くなると考えられる。また、図 3.9 に示すように、平均滞留時間 $\tau < 1$ s では、3セグメント配置のほうが4セグメント配置よりも x_A が低い、つまり混合が遅いが、 $\tau > 1$ s ではこの傾向が逆転する。これは、4セグメント配置では流路両端の流体セグメント内の原料成分が未反応のまま流路両端に分断されて残るため、この残った成分間の混合・反応が遅いためであると考えられる。 $\tau > 1$ s での3セグメント配置の混合の速さが、高 x_A における Y_R の高さにつながっていると考えられる。この比較から、3流体セグメント配置の優位性が、目的生成物の収率・選択率が向上することにおいてだけでなく、マイクロリアクターの操作性の観点においても見出せることを示している。流体セグメントが大きくてもよいということは、そのセグメントを生成するための流路を過度に小さくする必要がなくなり、この流路での圧力損失を抑えることにもつながる。したがって、成分間で流体セグメントの幅が異なるように流体セグメントを設計することも目的生成物収率・選択率、操作性を向上させるための流体操作設計における選択肢の一つになりうる。

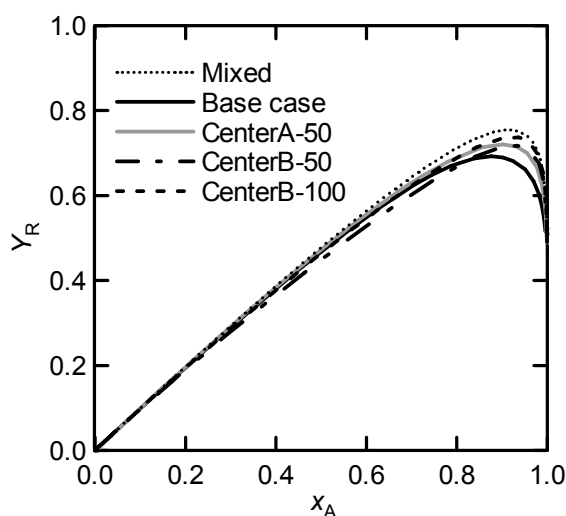


図 3.8 4セグメント配置と3セグメント配置の Y_R と x_A の関係の比較

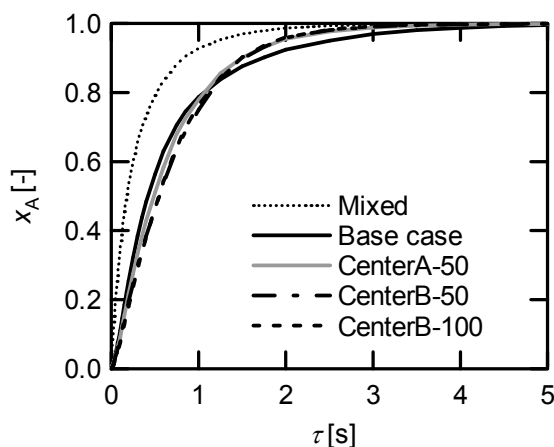


図 3.9 4 セグメント配置と 3 セグメント配置の x_A と平均滞留時間 τ の関係の比較

3.5 結言

本章では、薄層流体セグメントの原料濃度や薄層の幅の異なるものを組み合わせた配置のマイクロリアクターにおける複合反応の生成物分布への影響を CFD シミュレーションによって検討した。ここでは、それぞれの反応流体を二つの流体セグメントに分割して反応器に供給し、その二つのセグメントの幅または濃度を組み合わせる配置（4 セグメント配置）、一方の成分の流体セグメントが反応器流路中央から供給され、もう一方の反応流体が二つの流体セグメントに分割されて流路両端から供給される配置（3 セグメント配置）の 2 種類について検討した。4 セグメント配置では、目的生成物収率・選択率を最大化する流体セグメントの幅または濃度の組み合わせとその流体セグメントの配置方法があることがわかった。3 セグメント配置では、片方の原料の流体セグメントサイズを他方よりも小さくできることが目的生成物の選択率向上につながるということがわかった。さらに、流体セグメント総数が異なる反応器間の比較から、4 セグメント配置よりも流体セグメントが同じ幅かそれより大きくなっても、3 セグメント配置では目的生成物の収率・選択率が高くなる場合があることが明らかとなった。この結果は、層流での精緻な流れのもとで、適切に設計された流体セグメントの配置とこの配置を形成するための反応流体操作が、目的生成物の収率・選択率の向上だけでなく、圧力損失を下げ、操作性を向上させる手段にもなることを示唆している。

文献

- 1) Ehrfeld, W., K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe and T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1075–1082 (1999).
- 2) Hessel, V., T. Dietrich, A. Freitag, S. Hardt, C. Hofmann, H. Löwe, H. Pennemann and A. Ziogas, *Proc. 6th Int. Conf. on Microreaction Technology*, 297–305 (2002).

第 4 章

流体セグメントに基づいた混合操作の非等温系への拡張

4.1 緒言

第 3 章までは反応を等温系と仮定して検討してきたが、比表面積が大きく伝熱効率が高いと考えられているマイクロリタクターにおいても、この仮定どおりの操作になるとはかぎらない。マイクロリアクターに関する CFD シミュレーションで、水素酸化¹⁾、水性ガスシフト反応²⁾に関して、反応器内の温度分布の検討している例もある。プロパンの燃焼（発熱）とアンモニアの水素への分解（吸熱）をそれぞれ別の流路で起こし、お互いの反応熱で熱交換を行う反応器の検討もある³⁾。しかし、混合操作と反応器内の温度分布の関係についての検討例はほとんどみられない。混合による反応速度への影響、反応による発熱、反応器の流路壁からの伝熱の反応器内濃度・温度分布への影響を検討することは、混合・反応操作の設計において、不可欠と考えられる。そこで、本章では、流体セグメントによる原料供給・混合操作を非等温系に拡張して CFD シミュレーションを行った。この結果を用いて、温度制御という観点を加えて、流体セグメント、混合操作の設計について考察を行った。

4.2 無次元数の導出

反応器を非等温系に拡張すると、系を記述する方程式にエネルギー収支式が加わる。その際に、系の組成分布や温度分布を決定するために新たな無次元数が必要となる。ここではその無次元数を導出する。図 4.1 は、原料が流体セグメントに分割されて供給される反応器の概略図である。まず反応器への仮定を述べる。 xy 平面が反応器入口断面に対応し、 z 軸は軸方向に対応する。反応物 A と B の反応流体を流体セグメントに分割してから反応器に供給する。流体セグメントは、幅 W_x 、高さ W_y の長方形の断面形状を反応器入口でとり、それらが水平方向に一行に周期的に配列しており、A と B の流体セグメントが交互に供給されるものとする。反応器では、拡散によってのみ反応流体は混合し、反応が起こる。A と B の界面から、拡散混合が進んでいき、反応が起こる。この界面から反応熱も生じる。CFD シミュレー

シヨンの簡略化のために、この手前にある反応流体を分割するための流路の影響は省略している。よって反応器入口の流体セグメントの断面を通じて反応流体が反応器に供給されるものとする。流路の上下には壁があり、すべりなし条件、温度が T_0 で一定の条件をおく。

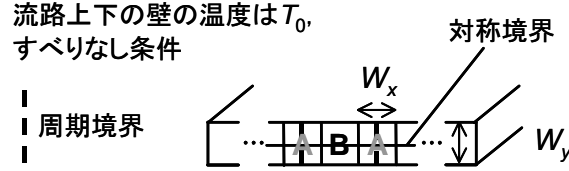
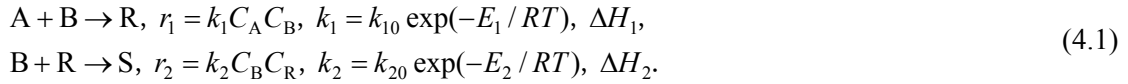


図 4.1 流体セグメントでの原料供給法

さらに、この反応器内では、次の逐次・並列反応が起こるものとする。



ここで、 r_i は i 段目の反応速度 $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、 k_i は i 段目の反応速度定数 $[\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、 C_j は成分 j のモル濃度 $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$ である。 k_{i0} は i 段目の頻度因子 $[\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、 E_i は i 段目の活性化エネルギー $[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 、 T は温度 $[\text{K}]$ 、 ΔH_i は反応熱 $[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ である。軸方向の拡散の影響が無視できる場合、式(4.1)の複合反応の鍵成分を $A \cdot B$ として、それぞれの成分についての反応器内の物質収支式は次のようになる。

$$-v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \right) - k_{10} \exp(-E_1 / RT) C_A C_B = 0, \quad (4.2)$$

$$-v_z \frac{\partial C_B}{\partial z} + D_B \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} \right) - \{k_{10} \exp(-E_1 / RT) C_A C_B + k_{20} \exp(-E_2 / RT) C_B C_R\} = 0. \quad (4.3)$$

ここで、 v_z は流速 $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、 D_i は成分 i の拡散係数 $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ である。この物質収支式を以下の無次元数で無次元化する。

$$\begin{aligned} V_z &= \frac{v_z}{v_z}, \quad \tau = \frac{D_A}{W_x W_y v_z} z, \quad X = \frac{x}{W_x}, \quad Y = \frac{y}{W_y}, \quad w = \frac{W_y}{W_x}, \quad c_A = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad c_B = \frac{C_B}{C_{B0}}, \quad c_R = \frac{C_R}{C_{A0}}, \\ \phi_0 &= \frac{k_{10} \exp(-E_1 / RT_0) C_{B0} W_x^2}{D_A}, \quad \theta = \frac{T}{T_0}, \quad S_0 = \frac{k_{20}}{k_{10}} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{RT_0}\right), \quad \varepsilon = \frac{E_1}{RT_0}, \quad \kappa = \frac{E_2}{E_1}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

ここで、 V_z は流速を平均流速 \bar{v}_z で割った無次元流速、 τ , X , Y は無次元座標、 w は流体セグメントの反応器入口断面でのアスペクト比（拡散距離に対する伝熱距離とここでは取れる）、 c_i は成分 i の無次元濃度、 ϕ_0 は壁温度（基準温度） T_0 での Damköhler 数（反応速度／拡散速度）、 θ は無次元温度、 S_0 は T_0 での反応速度定数比、 ε は無次元活性化エネルギー、 κ は活性化エネルギーの比である。限定反応成分 A と B の無次元物質収支式は、

$$-V_z \frac{\partial c_A}{\partial \tau} + \left(w \frac{\partial^2 c_A}{\partial X^2} + w^{-1} \frac{\partial^2 c_A}{\partial Y^2} \right) - \phi_0 \exp\{-\varepsilon(1-\theta^{-1})\} w c_A c_B = 0, \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} & -V_z \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \frac{\partial c_B}{\partial \tau} + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \left(w \frac{\partial^2 c_B}{\partial X^2} + w^{-1} \frac{\partial^2 c_B}{\partial Y^2} \right) \\ & - \phi_0 w [\exp\{\varepsilon(1-\theta^{-1})\} c_A c_B + S_0 \exp\{\kappa\varepsilon(1-\theta^{-1})\} c_B c_R] = 0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

である。初期濃度比 C_{B0}/C_{A0} 、拡散係数比 D_B/D_A 、基準温度での反応速度定数比 S_0 を固定すると物質収支は ϕ_0 , ε , κ で決まる。

さらに、反応器内のエネルギー収支式を無次元化していく。まず、熱伝導も軸方向の影響は十分に小さいものとする、有次元のエネルギー収支式は、

$$-\rho v_z c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \{k_{10} \exp(-E_1/RT) C_A C_B \Delta H_1 + k_{20} \exp(-E_2/RT) C_B C_R \Delta H_2\} = 0 \quad (4.7)$$

である。ここで、 ρ は反応流体の密度 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]、 c_p は質量平均比熱 [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]、 λ は熱伝導率 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] である。式(4.4) の無次元数と

$$A = \frac{\lambda}{\rho c_p D_A}, B = \frac{C_{A0} \Delta H_1}{\rho c_p T_0}, \alpha = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} \quad (4.8)$$

を用いた無次元エネルギー収支式は、

$$-V_z \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + A \left(w \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + w^{-1} \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} \right) - \phi_0 w B [\exp\{\varepsilon(1-\theta^{-1})\} c_A c_B + S_0 \exp\{\kappa\varepsilon(1-\theta^{-1})\} c_B c_R \alpha] = 0 \quad (4.9)$$

となる。 A は熱伝導速度と拡散速度の比、 B は発熱による温度上昇の基準、 α は2段階の反応の反応熱の比になる^{4,5)}。これらの三つの無次元数と、式(4.4) で出てきた ε , κ が非等温系に特有の無次元数である。 w も拡散距離と熱伝導の距離のアスペクト比とみなすことができ、拡散による反応・発熱と熱伝導による除熱のバランスに影響する。ここでは、式(4.1) で示し

た逐次・並列反応における 2 段階の反応の活性化エネルギーと反応熱の絶対値とその比, すなわち, ε , κ , B , α の四つの無次元数を変化させたときの反応器内での R の収率・温度上昇への影響に着目することにした.

4.3 CFD シミュレーションの方法

ここでは, 図 4.1 に示すように, セグメントの反応器入口での断面形状は長方形とし, 1 列に周期的に配列された状態で反応流体が供給される反応器を検討の対象とした. この反応器内で, 式(4.1) に示した複合反応 (発熱反応) が反応器内で起こるものとし, R を目的生成物, S を副生成物とする. 非等温系で温度一定の流路壁から冷却を行うものとする. 反応器入口で A と B はモル比 1 : 2 で供給され, 各セグメントの初期濃度は $C_{A0} = 5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, $C_{B0} = 10 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ とした. すべての成分について, 密度: $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 粘度: $0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 拡散係数: $10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 熱伝導率: $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 比熱: $1000 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ とした. 物性は温度には依存しないものとする. よって, 式(4.8) で定義した無次元数 A は 100 で一定となる. 基準の温度での選択率の指標になる S_0 はとくに断らなければ 0.1 とした. また, 反応器内の流れは層流であり, 各セグメントから反応流体が同一の流速 $\bar{v}_z = 0.001 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ で流入してくるものとし, 反応器長さ L は 1 cm, 反応流体の反応器内平均滞留時間は 10 s とした. 反応器入口での反応流体温度は 300 K, 流路上下の壁温度 T_0 を 300 K で一定とした. 流路上下壁は, すべりなし条件にもなっており, 左右方向には周期境界条件を用いているため, 左右に本来はあるはずの壁の効果は無視していることになり, 上下方向に層流の速度分布 (平行平板間の放物型速度分布) が発達する. 上下方向には対称性があるため, 対称境界を用いて上半分の反応器のみをシミュレーションの対象とした, 軸方向の拡散に対する対流の影響を示す無次元数 Pe (ペクレ数) $\bar{v}_z L/D_A = 10^4$ であり, 軸方向拡散による混合の影響は非常に小さい. 軸方向の熱伝導に対する対流による伝熱の影響を示す無次元数 Pe_θ (熱移動のペクレ数) $\rho \bar{v}_z L c_p / \lambda = 10^2$ であり, 軸方向拡散による混合の影響は非常に小さい. また, 計算領域を直方体メッシュで離散化し, 総メッシュ数は, 100,000 とした. 運動量保存式・各成分の保存式は 2 次精度風上差分法, 圧力と速度のカップリング方程式は SIMPLE 法を用いて解いた.

ここでは, 式(4.1) で示した逐次・並列反応における 2 段階の反応の活性化エネルギーと反応熱の絶対値とその比を変化させたときの影響に着目する. また, 図 4.1 に示すように, セグメントの断面形状は長方形とし, 1 列に周期的に配列しているものとした. それぞれの活性化エネルギーと反応熱の組み合わせに対して, 長方形の一辺の幅 W_x は 32, 55, 100 μm とした. このサイズだと 300 K では, 拡散速度に対する反応速度の比 ϕ_0 は 10, 30, 100 となる. 各 W_x の流体セグメントの長方形断面について, 高さ W_y を 50, 100, 200, 300 μm と変化させた. ここでは反応器単位体積あたりの冷却効果をそろえるために高さそのものを共通とした. このため, w の値は高さが同じでも ϕ_0 と W_x が連動して変わるので, ϕ_0 によって w の変化する範囲は変わる. これを表 4.1 に示す. また, 変化させた活性化エネルギーと反応熱, それに対応する無次元数を表 4.2 にまとめた.

表 4.1 各 ϕ_0 における W_y と w の関係

ϕ_0	W_y [m]	w	ϕ_0	W_y [m]	w	ϕ_0	W_y [m]	w
10	0.00005	1.6	30	0.00005	0.9	100	0.00005	0.5
	0.0001	3.2		0.0001	1.8		0.0001	1.0
	0.0002	6.3		0.0002	3.7		0.0002	2.0
	0.0003	9.5		0.0003	5.5		0.0003	3.0

表 4.2 シミュレーション条件

(a) 活性化エネルギーの絶対値 (ε) の影響を調べた場合

E_1 [kJ·mol ⁻¹]	E_2 [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_1 [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_2 [kJ·mol ⁻¹]	ε	κ	$B \times 10^3$	α
50	50	-100	-100	20	1	-1.67	1
150	150	-100	-100	60	1	-1.67	1

(b) 活性化エネルギーの比 (κ) の影響を調べた場合

E_1 [kJ·mol ⁻¹]	E_2 [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_1 [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_2 [kJ·mol ⁻¹]	ε	κ	$B \times 10^3$	α
50	150	-100	-100	20	3	-1.67	1
150	50	-100	-100	60	0.33	-1.67	1

(c) 反応熱の絶対値 (B) の影響を調べた場合

E_1 [kJ·mol ⁻¹]	E_2 [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_1 [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_2 [kJ·mol ⁻¹]	ε	κ	$B \times 10^3$	α
100	100	-50	-50	40	1	-0.83	1
100	100	-150	-150	40	1	-2.50	1

(d) 反応熱の比 (α) の影響を調べた場合

E_1 [kJ·mol ⁻¹]	E_2 [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_1 [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_2 [kJ·mol ⁻¹]	ε	κ	$B \times 10^3$	α
100	100	-50	-150	40	1	-0.83	3
100	100	-150	-50	40	1	-2.50	0.33

4.4 結果と考察

反応器内の物質・エネルギー収支式から導かれた $\varepsilon \cdot \kappa \cdot B \cdot \alpha$ の四つ無次元数に着目して、流体セグメントのサイズによる反応器内の温度変化，混合性能，目的生成物収率への影響について考察を行った。

4.4.1 活性化エネルギーの絶対値 (ε) の影響

図 4.2 に，流体セグメントのサイズに対する反応器内の軸方向に垂直な断面における R の収率の平均の最大値 $Y_{R,\max}$ (今回はこれを R の選択性の指標に用いる)，断面平均最大温度 T_{\max}

の関係への活性化エネルギーの絶対値 (ε) による影響を示した。活性化エネルギーの比 κ は 1, 反応熱は $\Delta H_1 = \Delta H_2 = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で一定 ($\alpha = 1$) である。まず, W_y が同じで, ϕ_0 が異なる結果を比べる。 ϕ_0 が小さいほど, 拡散混合が速くなり, これ自体は R の収率・選択率の向上につながる。一方, 拡散混合が速くなる分反応も速く起こるようになり, 反応による発熱速度も上昇する。この結果, 最大温度は, ϕ_0 が小さいほど高くなる。温度が高くなると反応速度定数が大きくなるため, 拡散律速に近づいてしまい, R の収率・選択率の低下につながる。 ϕ_0 が小さくて混合が速く, 反応による発熱が速くなると, W_y が高いときに除熱が不十分になり温度上昇が大きくなる。この結果, 拡散律速条件に近づいてしまい, ϕ_0 が小さいときのほうが $Y_{R,\max}$ が低くなる場合がでてくる。たとえば, 図 4.2(a) で $\phi_0 = 10$ は, W_y が $300 \mu\text{m}$ になると $\phi_0 = 100$ よりも $Y_{R,\max}$ が下になる。

また, 活性化エネルギーの絶対値が大きくなると, 反応速度定数の温度依存性が大きくなるため, 速い混合による, 高い反応・発熱速度, さらには大幅な速度定数上昇へとつながって, 拡散律速により近づきやすくなる。これは, 図 4.2(a)・(b) を比べると, 図 4.2(b) の $\phi_0 = 10, 30$ では, W_y の増加による除熱の影響の減少によって, $Y_{R,\max}$ が急に低下していることから確認できる。

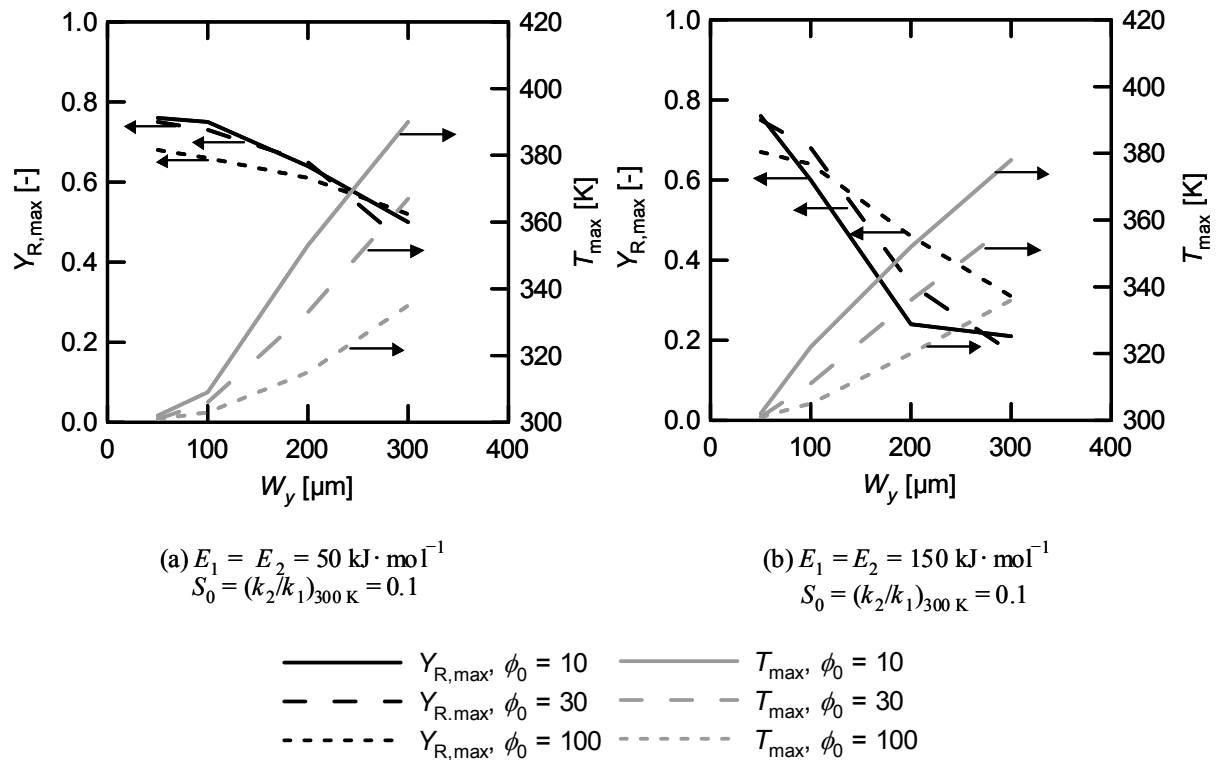


図 4.2 活性化エネルギーの絶対値による流体セグメント幅・高さと $Y_{R,\max}$ ・ T_{\max} の関係への影響

($\kappa = 1$, $\Delta H_1 = \Delta H_2 = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $B = -1.67 \times 10^{-3}$, $\alpha = 1$)

4.4.2 活性化エネルギーの比 (κ) の影響

図 4.3 に、活性化エネルギーの比 (κ) の、各流体セグメントサイズで原料を供給したときの反応器内における R の収率の最大値 $Y_{R,max}$ と反応器内の最大断面平均温度 T_{max} への影響を示す。図 4.3(a) のように 1 段目の活性化エネルギーが 2 段目よりも低い場合 ($\kappa = 3$)、温度が上がるほど k_1 のほうが k_2 よりも相対的に小さくなり、このことは R の選択率の低下に寄与する。さらに、温度上昇とともに ϕ も大きくなり、拡散律速に近づいて R の選択率が低下する。先にも述べたように、 ϕ_0 が小さいと混合と反応が速く、反応熱の発生も速くなるので、 W_y が大きくなって除熱が不十分になり温度上昇しやすくなる。このため、温度上昇による選択率低下の効果が強くなる $W_y = 200 \mu\text{m}$ 以上では $\phi_0 = 100$ が最も $Y_{R,max}$ が高くなる。また、 W_y が $300 \mu\text{m}$ のときに 30 の $Y_{R,max}$ が最小になるのは、 $\phi_0 = 10$ ほど混合が遅くないため Y_R の増加に不利なこと、さらに $\phi_0 = 100$ のときほど混合が遅くないため温度上昇が大きいことによると考えられる。

一方、図 4.3(b) のように 1 段目の活性化エネルギーが 2 段目よりも高い場合 ($\kappa = 1/3$, このときのみ $S_0 = 2$)、温度が上がってくると k_1 のほうが k_2 よりも相対的に大きくなり、このことは R の選択率の向上に寄与する。しかし、 ϕ が大きくなり、拡散律速に近づく。これは R の選択率低下に働く。 $\phi_0 = 10$ では、 W_y が $100 \mu\text{m}$ 以下、 $\phi_0 = 30$ では、 W_y が $200 \mu\text{m}$ 以下の範囲では、活性化エネルギー比による、温度上昇による選択率向上の効果のほうが影響が強いため、 W_y が大きくなるほど $Y_{R,max}$ が増加した。しかし、さらに W_y が大きくなると温度上昇による拡散律速になる効果が強くなり、 $Y_{R,max}$ は低下しはじめる結果となった。 $\phi_0 = 100$ では、今回検討した W_y の範囲では、 W_y が大きくなるとともに $Y_{R,max}$ が増加しており、活性化エネルギー比による温度上昇による選択率向上の効果が、反応速度定数の絶対値増大で拡散律速に近づくことによる選択率低下の効果を上回っているといえる。本節の結果から、 $\kappa < 1$ の場合は、混合と除熱のバランスから、 $Y_{R,max}$ を最大化する最適な流体セグメントサイズを決めることができることが示唆された。

4.4.3 反応熱の絶対値 (B) の影響

図 4.4 に、反応熱の絶対値 (B) の、各流体セグメントサイズで原料を供給したときの反応器内における R の収率の最大値 $Y_{R,max}$ と反応器内最大温度 T_{max} への影響を示す。まず、図 4.4(a) の結果では、 ϕ_0 の値によらず、 $Y_{R,max}$ と W_y の関係はほとんど一致する。この結果は、 ϕ_0 が小さくなるほど温度上昇が大きくなることによって拡散律速に近づく効果と、 ϕ_0 の増加による拡散律速に近づく効果が均衡していることを示唆している。次に、図 4.4(a)・(b) を比較すると、反応熱が高いほど温度上昇しやすくなるため、拡散律速に近づきやすくなり R の収率が低下することがわかる。反応熱の絶対値が大きくなるほど、速い混合・反応による温度上昇が大きくなり、さらに温度上昇によって反応・発熱速度が増加するという繰り返しによるホットスポットが生じやすくなるため、図 4.4(b) のように反応熱が大きく、 ϕ_0 が小さく混合・反応が速く進む場合の温度上昇は非常に大きなものとなった。図 4.4(a) から (b) への変化をみると、 $\phi_0 = 10$, $W_y = 300 \mu\text{m}$ のときの最大温度は 80 K 程度上昇した。

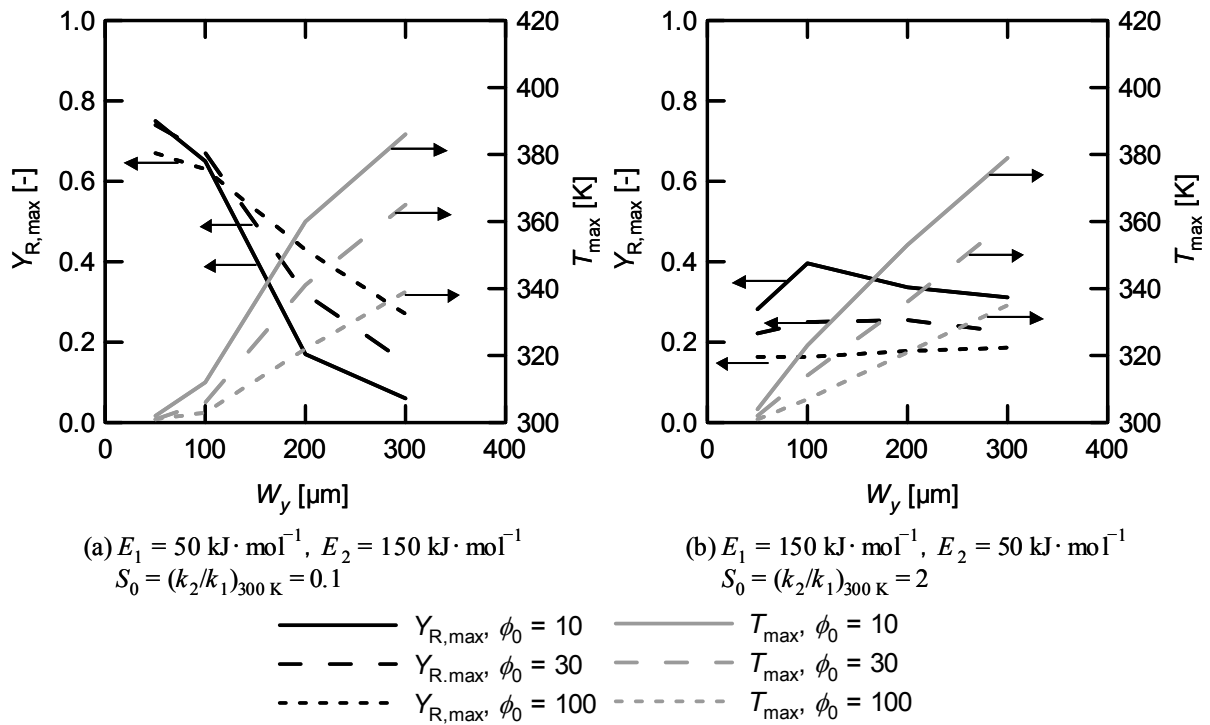


図 4.3 活性化エネルギーの比による流体セグメントの幅・高さと $Y_{R,\max} \cdot T_{\max}$ の関係への影響
 $(\Delta H_1 = \Delta H_2 = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, B = -1.67 \times 10^{-3}, \alpha = 1)$

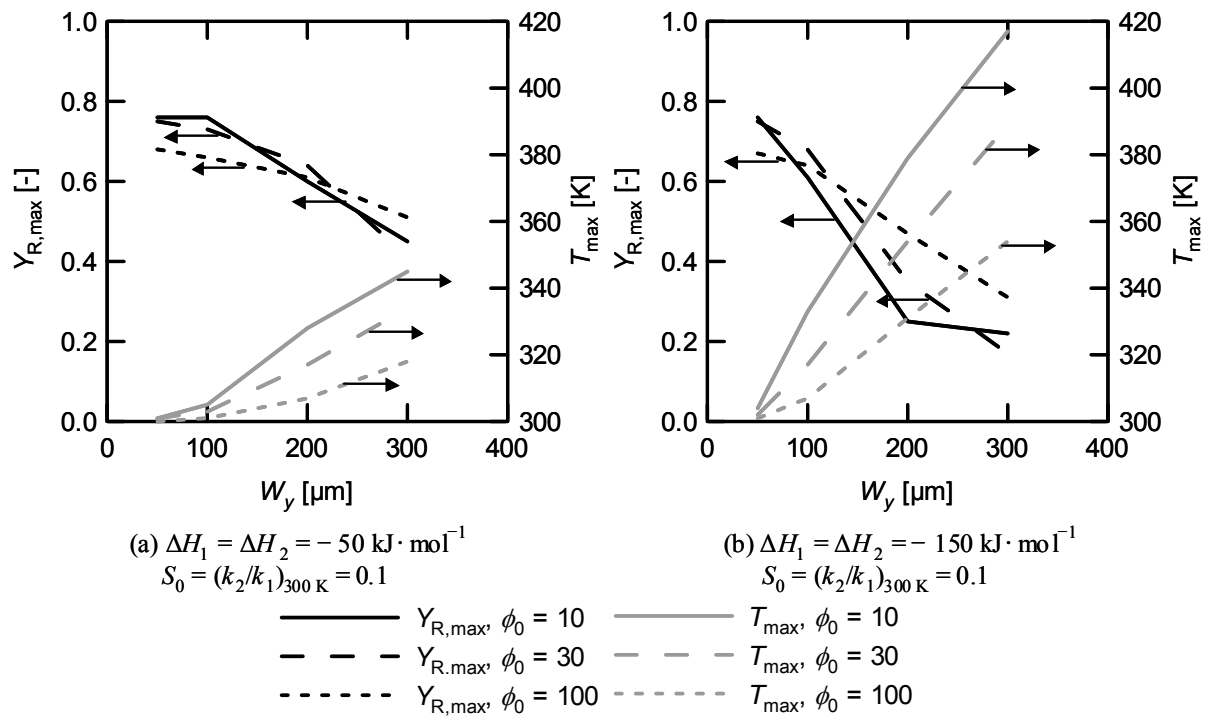


図 4.4 反応熱の絶対値による流体セグメントの幅・高さと $Y_{R,\max} \cdot T_{\max}$ の関係への影響
 $(E_1 = E_2 = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \kappa = 1, \varepsilon = 40, \alpha = 1)$

4.4.4 反応熱の比 (α) の影響

図 4.5 に、反応熱の比 (α) の、各セグメントサイズで原料を供給したときの反応器内における R の収率の最大値 $Y_{R,\max}$ と反応器内最大温度 T_{\max} への影響を示した。今回の原料モル比だと 2 段目で R が完全に消費されるところまで反応が進むため、2 段階の反応の反応熱がともに温度上昇、R の選択率に大きく影響してくると思われる。図 4.4(a) の結果と比べて、図 4.5(a) では、2 段目の反応熱が 3 倍になっており、温度上昇が大きくなり反応速度が大幅に上昇して拡散律速に近づくため、いずれの ϕ_0 においても W_y が大きくなったときの $Y_{R,\max}$ の低下が大きい。図 4.4(b) と図 4.5(b) を比較すると、後者では 2 段目の反応熱が前者と比べて 3 分の 1 になっているため傾向が逆になり、 W_y 増加による温度上昇と R の収率の低下が抑えられている。

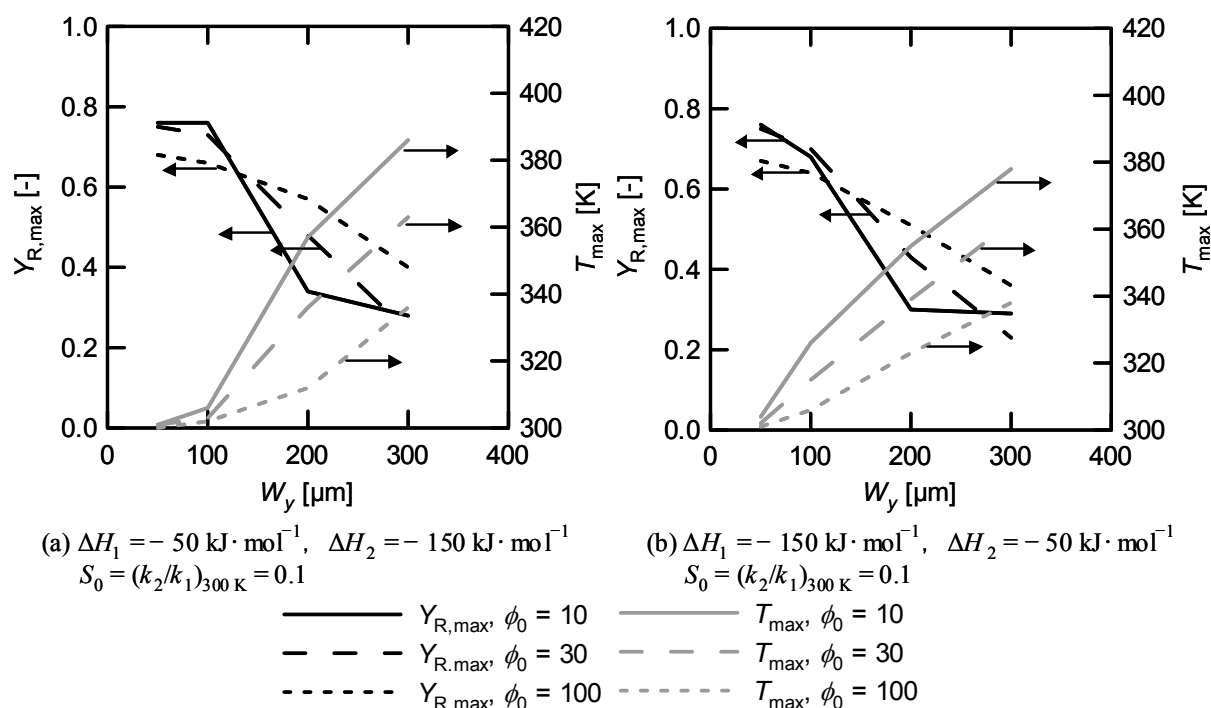


図 4.5 反応熱の比による流体セグメントの幅・高さ $Y_{R,\max}$ ・ T_{\max} の関係への影響

($E_1 = E_2 = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\kappa = 1$, $\varepsilon = 40$)

上記の結果をふまえて、ここで扱った反応系での流体セグメントの設計法について考察する。活性化エネルギーの比 κ が 1 以上の場合では、混合を速くし、等温系に近づけるほうが R の収率・選択率は向上する。この反応系では、第 2 章の図 2.18 に示したように、 $\phi_0 = 10$ 以下で反応律速になるため、流体セグメントの幅はこの ϕ_0 の値を用いて決めればよい。流体セグメントの高さについては、温度上昇が無視できる流体セグメント高さの最大値を探索し、その値を採用する。本章で扱った反応系では、流体セグメントの高さは $50 \mu\text{m}$ 程度に決まると考えられる。

活性化エネルギーの絶対値に対応する ε が大きい場合 (図 4.2(b)), κ が 1 より大きい場合

(図 4.3(a)), または, 反応熱の絶対値に対応する B が大きい場合 (図 4.4(b)), 温度上昇は R の生成に非常に不利に働く. これらに相当する反応系でかつ, 圧力損失を抑えるために流路サイズが小さくできない場合は, ϕ_0 を 100 程度にして混合を制御することで, 流体セグメント高さ (流路高さ) を確保しつつ, 反応熱の生成・温度上昇を抑制し, R の収率・選択率の低下を軽減するという設計も考えられる. しかし, ϕ_0 がこれ以上に大きくなるような遅い混合にってしまうと, 混合の遅さによる R の収率・選択率の低下の影響が強く出てしまう. たとえば, 図 2.18 で ϕ_0 を 1000 にした場合では $Y_{R,\max}$ は等温系でも 0.48 となる.

κ が 1 より小さい場合 (図 4.3(b)) は, 反応に対して混合が十分に速ければ, 温度が高いほど $Y_{R,\max}$ が高くなる. しかし, 混合速度が一定の場合, 温度上昇によって反応速度定数が増加して拡散律速に近づき, このことが $Y_{R,\max}$ を低下させるため, $Y_{R,\max}$ を最大にする W_y が存在する場合がある. 今回の例の場合は, $\phi_0 = 10$ のときに, $W_y = 100 \mu\text{m}$ で $Y_{R,\max}$ を最大にできる.

4.5 結言

第 4 章では, 第 1 章から第 3 章までの等温系の仮定を外し, 非等温系で流体セグメントを用いた原料供給による温度変化, 混合性能, 逐次・並列反応の目的生成物収率への影響を調べ, 流体セグメントの設計法を検討した. 流体セグメントを小さくすることは, 混合を速くし, 一般的な反応系では目的生成物の生成に有利に働く. しかし, 反応による発熱速度も速くなるため温度上昇が大きくなり, 冷却が不十分であると反応速度が上昇して拡散律速に近づいてしまい, 目的生成物の選択率を低下させてしまうことにもつながる. この章の結果から, 非等温系では, 流体セグメントサイズの縮小によって中間生成物の選択率が単調に増加するとは限らないことが明らかになり, 温度制御の観点からも, 混合制御が必要な反応系があることが示唆された. とくに, 2 段階の反応の活性化エネルギーが温度上昇するほど中間生成物に有利に働く系では, 温度上昇を制御しつつ, 混合速度を確保するために最適な流体セグメントサイズがあることも明らかになった. ここで扱った無次元数をもとに, 非等温系における流体セグメントの設計法についても考察した. 本章では, 断面形状を長方形に, 配列を 1 列周期配列に限定したが, 幾何設計因子を変えたときの影響は第 2 章で導入した無次元数で検討できると考えられる.

文献

- 1) Rebrov, E. V., S. A. Duinkerke, M. H. J. M. de Croon and J. C. Schouten, *Chem. Eng. J.*, **93**, 201–216 (2003).
- 2) Kim, G., J. R. Mayor and J. Ni, *Chem. Eng. J.*, **110**, 1–10 (2005).
- 3) Deshmukh, S. R. and D. G. Vlachos, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 5718–5728 (2005).
- 4) Hlaváček, V. and H. Hofmann, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 173–185 (1970).
- 5) Hlaváček, V., M. Kubíček and K. Višňák, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 719–742 (1972).

第Ⅱ編

流体セグメント衝突に基づいた マイクロミキサーの設計・操作論に関する研究

第 5 章

流体セグメント衝突混合の設計因子と混合性能の関係

5.1 緒言

第 I 編では、層流の精緻な流れのもとで、マイクロ流体セグメントを用いた拡散混合によって迅速混合を行う方法を示してきた。拡散混合のみで混合性能を高めようとする、拡散距離を短くするために非常に幅の狭い流路が必要になる。流路を狭くすると混合性能は上がるが、それだけその流路での圧力損失も高くなり、処理量が制限され、操作性・生産性が低下する。このため、高処理量が必要とされる実生産には、他の混合原理を併用することが必要となる。混合性能を促進する方法としては、反応流体を衝突させてせん断をかけるものを緒論でも紹介した。このせん断により、衝突場で渦が生じるようになる。この渦によって流体が分割され、反応物間の拡散距離が短くなる結果、混合性能が向上する。この混合原理を用いた場合でも、流路サイズを小さくすることで混合性能が向上することが期待される。まず、2 流体の衝突場径が小さくなると、一定流量でも流体衝突速度が上がるため、せん断速度が上がり混合性能が向上する。さらに、衝突後の流路サイズを小さくすると、流体間の拡散距離も短くなるので、混合性能が上がる。

そこで、反応流体を流路形状によってある程度小さな流体セグメントに分割し、その流体セグメントを微小空間で一度に衝突させることで上記の二つの原理を組み合わせたものを導入した、K-M ミキサー¹⁾・二重管ミキサーが開発されている²⁾。この組み合わせによる原理によって、流体セグメントが微小になる効果が二重に得られ、混合性能が大幅に向上する。さらに、数百 μm のオーダーの流路でも高い混合性能が得られるため、ミキサー内の流路での高い圧力損失を避けられるので、操作性も向上する。第 II 編では、流体セグメントを衝突させる混合原理を用いたマイクロミキサーについて、微小な流体セグメントを生成する手段としての観点から着目する。本章では、この原理を用いたマイクロミキサーの設計因子と混合性能の関係について調べ、次章では、実生産に用いられている反応系に適用し、この混合原理の有効性を反応選択性向上と実生産効率化の観点から検討した。

実生産に流体セグメント衝突を用いたマイクロミキサーを適用するためには、反応系・目的生産量に対応する処理量に応じて、このミキサーの流路形状・サイズ・流量といった設計

因子を決定する方法が必要となる．この方法を確立するためには，このミキサーの流路サイズ・形状・流量と混合性能を定量的に関係づける必要がある．そこで，本章では，流体衝突混合の設計因子の混合性能への影響を調べた．この検討には，流体衝突を用いるマイクロミキサーとして，T・Y 字路ミキサー，K-M ミキサーを用いた．並列反応の Villiermaux/Dushman 反応^{3,4)}を用いてこれらマイクロミキサーの混合性能を調べた．設計因子は，反応流体の衝突場径，出口流路径，反応流体の衝突角度，流体セグメント分割数である．設計因子と混合性能の関係から流体セグメント衝突混合の性能がどのように決まるかを整理する．この整理の際に，衝突時のせん断速度，流路出口でのレイノルズ数 Re に着目した．これらの物理量に着目するのは，これらは混合性能の指標として用いられてきており⁵⁻⁸⁾，マイクロミキサーの設計因子から決定できるからである．さらに，流路サイズ・流体セグメント分割数・流量の影響を考慮した有効セグメントサイズを導入し，実験結果を用いてこのサイズと混合性能の相関を求めた．この有効セグメントサイズは，流体衝突後の流体セグメントサイズと考えられるので，このサイズを用いて前章までで考察してきた無次元数による混合性能評価，流体セグメント設計，さらにはこの混合原理を用いたマイクロミキサーの設計につながる．

5.2 実験方法

5.2.1 マイクロミキサーとその設計因子

流体衝突混合を行うマイクロミキサーとしてまず，最も単純なのは 2 流体が衝突するものである．T 字路・Y 字路はこの原理を用いたマイクロミキサーである．このようなミキサーとしてまず，Swagelok[®]，1/16 inch ユニオン・ティー（衝突場径は 1.3 mm または 0.3 mm）を用いた．この二つのミキサーを，衝突場径を用いてそれぞれ T-1.3，T-0.3 とよぶ．この二つのミキサーで衝突場径の混合性能への影響を調べた．また，図 5.1 に示したガラス製の T・Y 字路（英興（株））を作製し，実験に用いた．この二つのミキサーをそれぞれ T-0.5，Y-0.5 と略記する．Y 字路では二つの反応流体は 90 度の角度で衝突する．T-0.5，Y-0.5 によって 2 流体の衝突角度の混合性能への影響を調べた．ガラス製デバイスでは流路幅は両ミキサーともに，衝突前後で流路幅・深さ 0.5 mm，衝突場からデバイス出口までの流路の長さは 5 cm である．

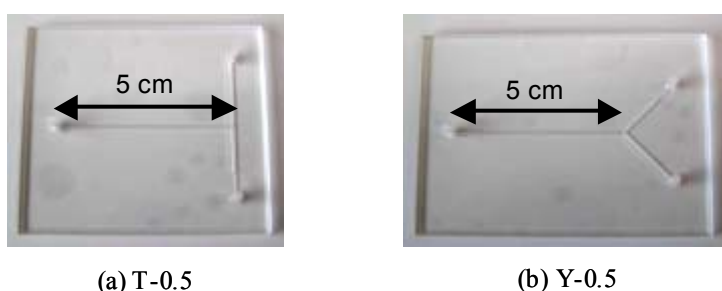


図 5.1 T 字路と Y 字路のマイクロミキサー

図 5.2 は、K-M ミキサー¹⁾ の外観とミキサー内部の流路形状・流体の流れを示している。このミキサーは、三つの SUS304 製のプレート、つまり、入口、混合、出口プレートからなる。入口プレートからそれぞれの反応流体が同心円状に広がり、各同心円上にある複数の混合プレートの入口によって流体セグメントに分割される。混合プレート入口で分割された反応流体が放射状流路により中央の一点に集まって衝突する。さらに、ミキサー出口プレートの中心口を通して合流した流体がミキサーから出て行く。

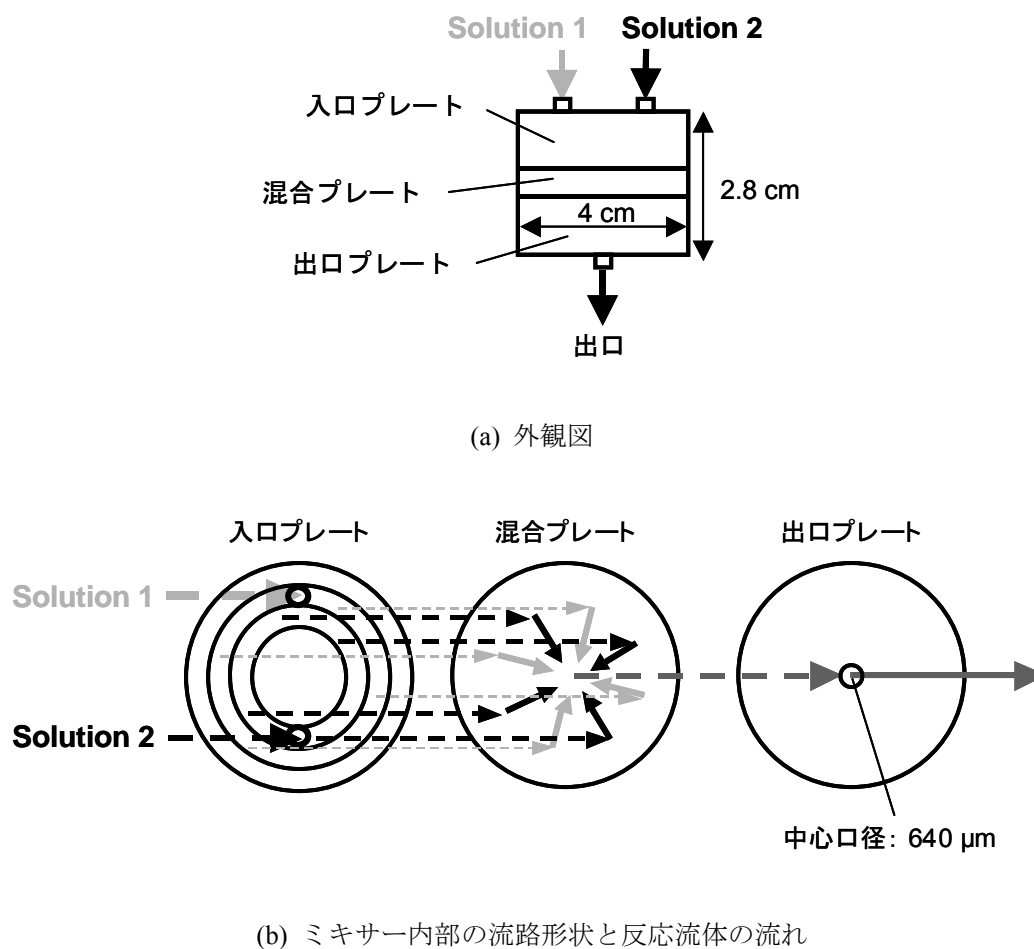


図 5.2 K-M ミキサー¹⁾

K-M ミキサーでは、各反応流体の流体セグメントへの分割数（分割のための流路数）、つまり、衝突する流体セグメント数の混合性能への影響を調べるために、混合プレートで分割された反応流体がそのプレートの中央部に集まる流路、衝突場径、各反応流体の流体セグメント分割数の異なる 3 種類のものを用いた。各混合プレートの流れの概略は図 5.3 に示すとおりであり、合わせて反応流体が衝突場に向かう流路 D_i 、各反応流体の分割流路数 n 、衝突場径 D_c も示した。それぞれの混合プレートのミキサーは、図中に示すように、 D_i 、 n 、 D_c

を用いて, KM (衝突場に向かう流路径) - (分割流路数) - (衝突場径) で略記した. これらの混合プレートを用いて, 各 K-M ミキサーの流体セグメント分割数による混合性能への影響を調べた. 出口プレートの中心口径は $640\ \mu\text{m}$ で一定とした.

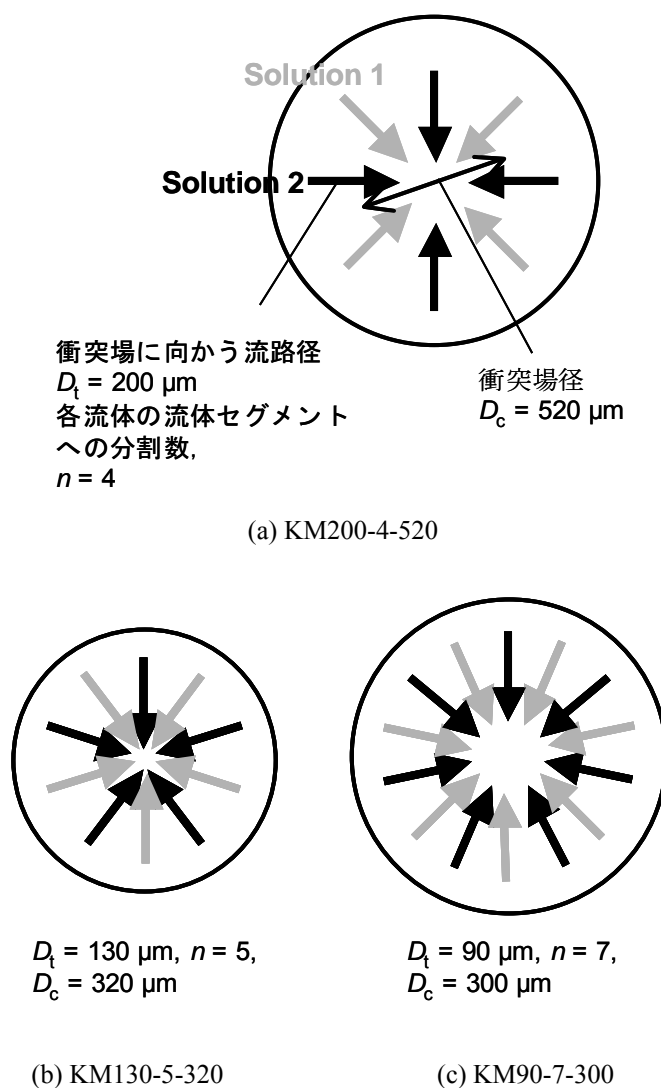


図 5.3 K-M ミキサーの混合プレート¹⁾

以上のマイクロミキサーの出口に PTFE チューブを出口流路として接続した. この流体衝突後の PTFE チューブ内径を出口流路径とみなし, 設計因子として考慮する. 各マイクロミキサー出口から採取部までは, $30\ \text{cm}$ になるように PTFE チューブをつないだ. たとえば, ガラス製デバイスでは, デバイス内に $5\ \text{cm}$ 流路があるので $25\ \text{cm}$ の長さのチューブをつないだ. その他の設計因子の影響を検討している場合は, 出口流路径を $0.5\ \text{mm}$ とした. 一方, 出口流路径の影響を調べたときには, 出口流路径は $0.25\ \text{mm}$, $0.5\ \text{mm}$, $0.8\ \text{mm}$ とし, ミキサーは T-1.3

と T-0.3 を用いた. この2種類のみキサーを用いるのは, それぞれの出口流路において, 衝突場径による混合性能への影響を確認するためである.

5.2.2 混合性能の評価法

前節で紹介したマイクロミキサーの混合性能を Villiermaux/Dushman 反応^{3,4)}を用いて評価した. この反応系では, 酸化還元反応と中和反応が並列して起こる. この反応は, 塩酸や硫酸といった強酸の希薄水溶液 (Solution 1) と緩衝液 (弱酸 (酢酸, ホウ酸) と強塩基 (水酸化ナトリウム)) に酸化還元剤 $\text{KI} \cdot \text{KIO}_3$ が含まれた水溶液 (Solution 2) を混合することで進行する. 今回の実験で用いた二つの反応液の組成は,

Solution 1 : $[\text{HCl}] = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

Solution 2 : $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{KI}] = 0.016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{KIO}_3] = 0.0032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

とした. $\text{HCl} \cdot \text{KI} \cdot \text{KIO}_3$ は和光純薬工業 (株), NaOH はナカライテスク (株), H_3BO_3 は関東化学 (株) 製のものである. 組成は文献^{9,10)}をもとに, 混合性能への感度を調節するために, 塩酸の濃度を調整している. ホウ酸を緩衝液の弱酸に用いた場合, この反応系の反応式は, 次のようになる.



ここで式(5.1)の中和反応は瞬間反応で, 式(5.2)の酸化還元反応は, 式(5.1)の反応に比べれば遅いものの, 十分速い反応である. 上記の反応系では, 混合性能が悪いと, 反応が遅い酸化還元反応の生成物 I_2 が生じるようになり, 式(5.3)の平衡反応によって, I_3^- が生じる. この結果, I_3^- の UV 吸収がある 352 nm 付近にピークが見られるようになる. つまり, 混合性能が悪くなると 352 nm の紫外光吸収強度が高まる. よって, 352 nm の UV ピーク強度 ($\text{ABS}(352 \text{ nm}) [-]$) によって, 混合性能を評価できる.

5.2.3 実験手順

前節までのみキサーと混合性能評価法を用いた実験の手順を次に示す. 二つの反応流体となる水溶液はシリンジポンプ (IC3210, Kd Scientific Inc.) で各マイクロミキサーに送液した. 2流体の流量は等流量とした. 二つの反応流体は5.2.1節で示した各マイクロミキサーで衝突, 混合した後, 衝突場から採取部までの長さ 30 cm の流路を流れていく. 流れが定常になってから, PTFE チューブ出口からの溶液を UV セル (光路長: 4 mm) に採取した. 採取を終了

してから1分以内にUV吸収スペクトルをUV-Vis分光光度計(Multispec-1500, (株)島津製作所)で測定した。ミキサー出口からの溶液の採取とUV吸収スペクトルの測定は同一のミキサー・総流量について最低3回実験を実施し、352 nm吸収ピーク強度の測定値の平均を結果とした。各ミキサーについて、総流量 V を $0.25\text{--}22\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の範囲で変化させて以上の操作を行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 衝突場径と出口流路径の影響

図5.4は、それぞれの出口流路径に対して、衝突場径が異なるT字路ミキサーの総流量に対する混合性能を示したものである。ABS(352 nm)が低いほど混合性能が高いことを示している。この図には、

$$Re = \rho \bar{u} D_{\text{out}} / \mu \quad (5.4)$$

で定義される各総流量に対応する出口流路でのレイノルズ数 Re も合わせて示している。この式で、 ρ は反応流体の密度 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] (20°C で $998\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)、 \bar{u} は衝突場に流入する際の反応流体の平均線速 [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]、 D_{out} は出口流路径 [m]、 μ は反応流体の粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] (20°C で $1.05\text{ Pa}\cdot\text{s}$) である。出口流路径が同一の場合、衝突場径が異なっても、流量が同一であれば、出口流路でのレイノルズ数も同じになる。

まず、衝突場径の混合性能への影響について検討した。いずれの出口流路径でも、 $Re < 200$ になる低流量域では衝突場径によらず ABS(352 nm) がほぼ同じ、つまり、混合性能が同等となった。この領域では流体衝突場径は混合性能の向上に寄与しないことがわかる。しかし、いずれのミキサーでも、流量が上がるほど混合性能が向上していった。同じ流量・ Re でも、高流量、とくに Re が 200 以上になってくると、T-0.3 のほうが混合性能が高くなる傾向となった。この混合性能の差を衝突場で流体セグメントにかかるせん断速度から考察してみる。せん断速度 $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) を

$$\dot{\gamma} = \bar{u} / D_c \quad (5.5)$$

と定義する。このミキサーでは衝突場への流入流路径と衝突場径が同じなので、同じ流量では、衝突場径の3乗に反比例してせん断速度が高くなる。表5.1に、それぞれのマイクロミキサーの総流量に対するせん断速度を示す。よって、T-0.3は、衝突時により高いせん断速度が流体にかかるという点で混合に有利になる。流量が上がるとT-0.3の混合性能が有利になっていくことから、高流量になり、出口流路でのレイノルズ数が大きいほど、せん断速度の混合性能への影響が強くなっていくと考えられる。

各出口流路のミキサーで、レイノルズ数が 200 付近で、流量・ Re が増加しても混合性能の上昇が緩やかな領域が存在した。この領域では、流量の増加による混合速度の上昇と滞留時間が相殺していると考えられる。この領域を Engler ら⁵⁾は vortex flow regime とよんでいる。さらに流量・ Re が増加すると engulfment flow regime に入り、衝突場での渦の発生が盛んになり、混合性能が急激に向上していき、再度 ABS(352 nm) が低下するようになる。

次に、出口流路の混合性能への影響を検討した。両ミキサーで、出口流路が小さくなると、混合性能が高くなった。同じ総流量 $V = 0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で比較した場合、出口流路が 0.25 mm の T 字路ミキサーの ABS (352 nm) は、出口流路 0.8 mm のミキサーの 3 分の 1 程度であり、このサイズが大きく混合性能に寄与していることがわかる。これは、出口流路が小さくなるほど衝突後の流体セグメントサイズも小さくなるので、拡散距離が短くなるためである。混合性能が出口流路に依存することは、衝突場で混合が終わるのではなく、出口流路に入ってからでも混合が進むことも示している。また、出口流路が小さくなるほど ABS(352 nm) を 0 に近づけるのに必要な流量が少なくなる。この傾向について Re を用いて考察してみる。せん断速度の影響が $Re > 200$ の領域で大きくなることから、混合性能は Re にも依存していると考えられる。流量が同じであれば、この Re は出口流路に反比例する。よって、出口流路が小さくなるほど、同じ Re に低流量で達し、せん断速度の影響が強くなり混合性能が高まる $Re > 200$ の領域にも、出口流路が小さくなるほど低流量で達するようになる。このようにして、完全混合になる流量が出口流路に依存すると考えられる。

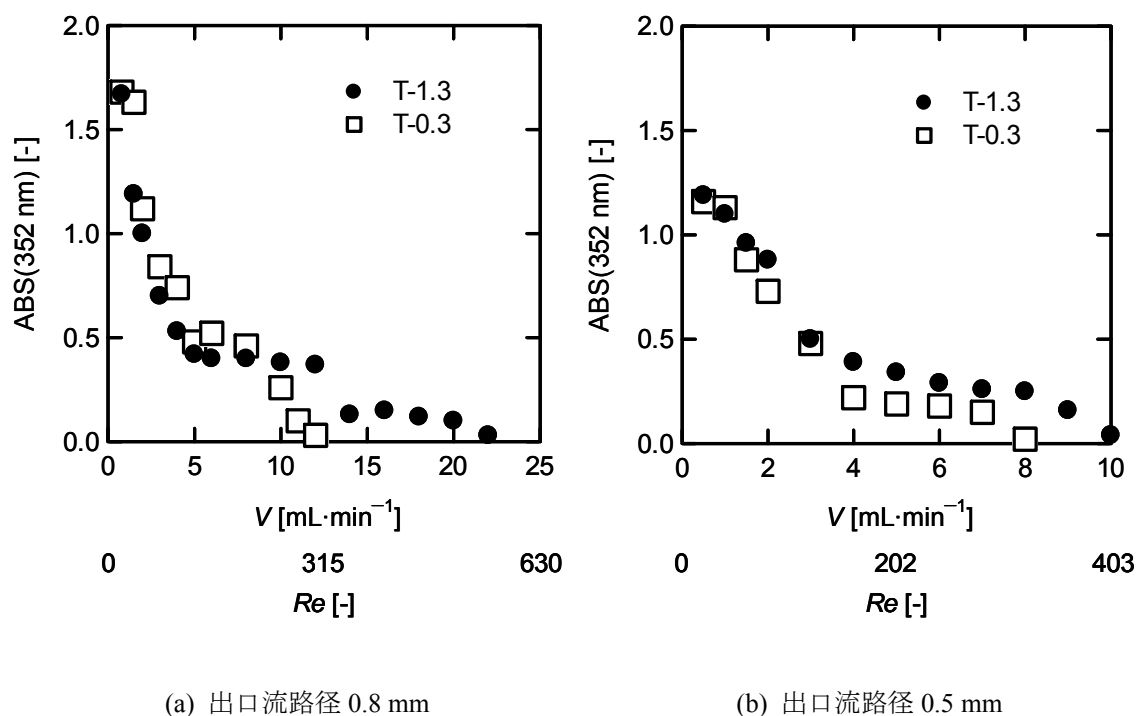
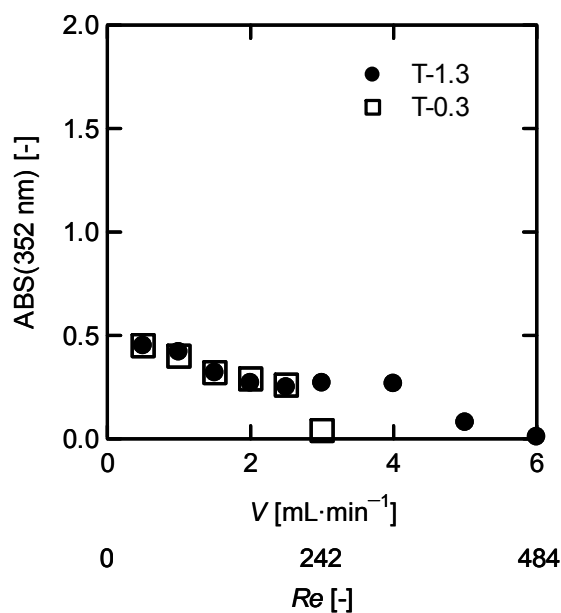


図 5.4 各出口流路における T 字路ミキサー衝突場径の混合性能への影響



(c) 出口流路径 0.25 mm

図 5.4 各出口流路径における T 字路ミキサー衝突場径の混合性能への影響 (続き)

表 5.1 衝突場で反応流体にかかるせん断速度

V [mL·min ⁻¹]	Shear rate [s ⁻¹]	
	T-1.3	T-0.3
0.5	2	196
4	19	1572
8	39	3144
12	58	4716
16	77	6288

さらに、出口流路径と Re の混合性能への影響を流体衝突後の流体セグメントサイズの観点から考察した。ここでは、このサイズを有効流体セグメントサイズ、 W_e [m]とよぶことにする。また、流体セグメントサイズの影響のみを抽出するために、せん断速度の影響のない $Re < 200$ の領域の実験データを用いた。流体衝突操作と流体セグメント縮小効果の相関が決まれば、これまでも考察で用いてきた無次元数 ϕ で完全混合条件になる流路形状・サイズ、流量を決めることができるようになる。これらの因子を決めるのには、第 1・2 章で示したように、完全混合になる ϕ の閾値が目安になる。

まず、流路形状のみによって決まる出口流路での流体セグメントのサイズを考える。このサイズは、セグメントの断面積が N に反比例しており、代表径はその2分の1乗に比例するため、

$$W_c = D_{\text{out}} / \sqrt{N} \quad (5.6)$$

で与えられる。ここで N は、流路出口での流体セグメント数である。たとえば、このユニオン・ティーミキサー ($N=2$) で出口流路径が 0.8 mm の場合、 $W_c = 800/\sqrt{2} = 566 \mu\text{m}$ である。 $Re < 200$ では、出口流路径が決まれば、混合性能は Re のみに依存すると考えられるので、有効流体セグメントサイズは、

$$W_e = W_c / Re^n \quad (5.7)$$

とレイノルズ数の関数として定義した。このように定義した W_e と混合性能の指標である $\text{ABS}(352 \text{ nm})$ との関係が

$$\text{ABS}(352 \text{ nm}) = A (W_e / Re^n) + B \quad (5.8)$$

と線形な関係があると仮定し、 n の値をパラメーターとして変えながら、この相関式を最小2乗法を用いて求めた。この相関式を求めるのに用いた実験データは図5.4の $Re < 200$ の領域のものに限定した。パラメーター推定の結果、 n は 0.7 と決定され、混合性能と有効セグメントサイズの相関式は、

$$\text{ABS}(352 \text{ nm}) = 2.4 \times 10^4 W_e + 0.18 \quad (W_e = W_c / Re^{0.7}) \quad (5.9)$$

となった。図5.5は実験データと相関式を示したものである。同図には最小2乗法でフィッティングした直線と R^2 値を載せている。切片が正の値になっていることは、せん断が混合性能に影響を及ぼさない範囲では、流量・ Re 増加だけでは、この反応系で完全混合を実現できないことを示している。実験データは相関式に対応する直線付近に集まっており、この相関式で、このミキサーにおける混合性能と有効セグメントサイズの関係を表せていると考えられる。有効セグメントサイズの表現は、流体操作と流路サイズの両者の影響を含んでいるため、この相関式は、両者の混合性能への影響を同時に表現できる。このような表現が可能であることは、流体衝突混合では、流路サイズだけでなく、流量増加によっても混合性能を上げることができ、混合性能を向上のために非常に小さな流路を用いることを避けることができることも示唆している。流路サイズの縮小を抑えることができれば、その流路内での圧力損失の増大が避けられるので操作性も向上する。

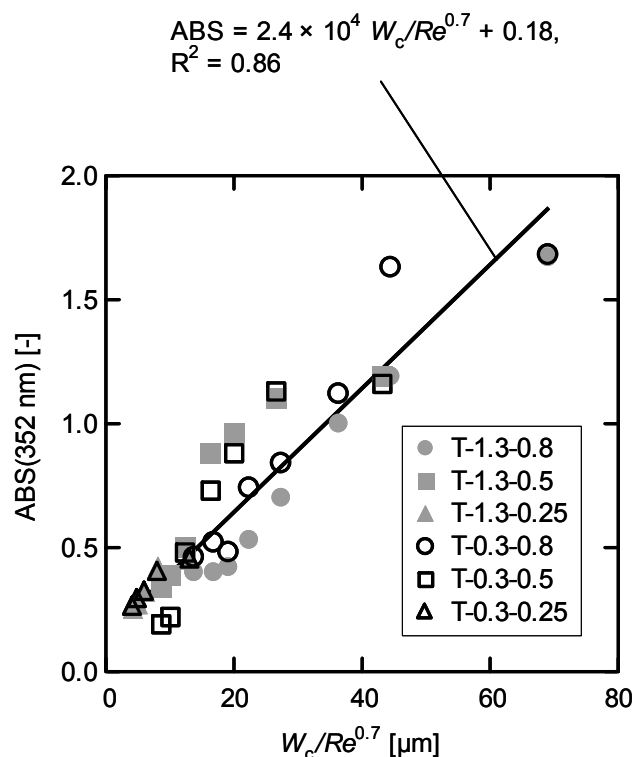


図 5.5 混合性能と有効流体セグメントサイズの関係 (ユニオン・ティーミキサー)

5.3.2 流体衝突角度の影響

図 5.6 は、流体衝突角度が異なる T-0.5 と Y-0.5 の流量による混合性能の変化を示したものである。総流量に対応する出口流路での Re も示している。総流量で $7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 程度までは両者のマイクロミキサーの混合性能に大きな差はみられず、両衝突角度で類似した傾向で $ABS(352 \text{ nm})$ が低下した。しかし、それ以上の総流量になると T-0.5 のほうが高い混合性能を示した。 $ABS(352 \text{ nm})$ が 0.05 以下になるまで総流量を増加させたが、T-0.5 に比べて、Y-0.5 はこの基準を満たすための流量が高くなることが図 5.6 からわかる。この現象を、衝突場で反応流体にかかる流路の幅方向にかかるせん断速度からこの傾向を考察する。図 5.7 に示すように、同じ総流量のとき両者のミキサー流路での Re は一致するが、この方向にかかるせん断速度が T 字路のほうが $\sqrt{2}$ 倍大きい。これらのミキサーでも、ユニオン・ティーミキサーと同様に、高流量・高 Re 領域では衝突角度の差によるせん断速度の差の影響が混合性能に強く現れていると考えられる。よって、ここでの結果も、高流量・高 Re では、せん断速度の混合性能への影響が強くなっていくことを示唆している。

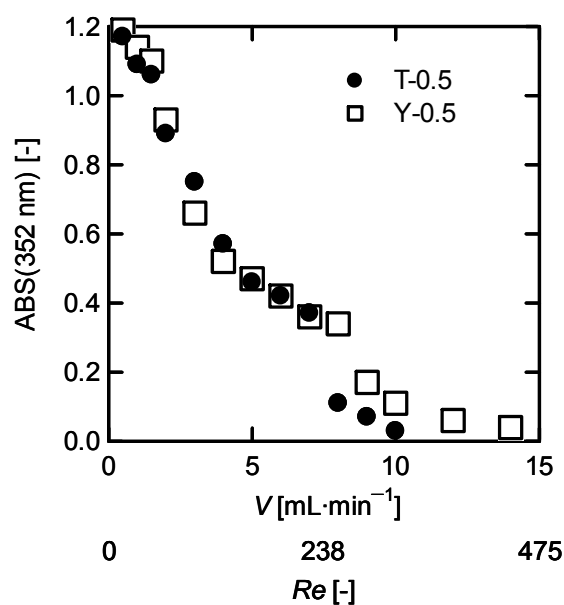


図 5.6 流体衝突角度の混合性能への影響

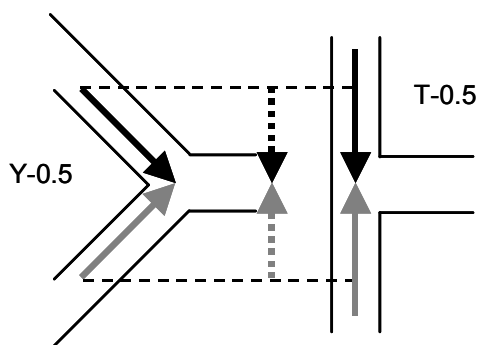


図 5.7 衝突場での速度ベクトル

5.3.3 流体セグメント分割数の影響

図 5.8 は、衝突時の反応流体分割数が異なる K-M ミキサーを用いたときの流量・出口流路での Re と混合性能の関係を示している。比較のために、T-0.3 の出口流路径 0.5 mm の結果も示している。K-M ミキサーの $ABS(352\text{ nm})$ は 0.6 以下で、同じ出口流路径のユニオン・ティーマキサーよりも K-M ミキサーは優れた混合性能を示した。このことは、流体衝突前に、流体セグメントに分割する操作が混合性能の向上に有効であることを示している。流体分割数が多く、流体が小さく分割されるものほど混合性能が向上する。これは、分割数が多くなるほど、出口流路での流体セグメントサイズが小さくなって拡散距離が短くなる結果、混合性

能が良くなるためである．流量・ Re が増加すると混合性能はさらに上がっていく．この際、流体セグメントが混合プレートで微小に分割される分、同一 Re でも他のミキサーよりも性能が高い．KM90-7-300では総流量 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の低流量で完全混合域に入る．さらに、衝突場径が小さく、流体衝突時に流体セグメントにかかるせん断速度も高い．各ミキサーの流量によるせん断速度を表5.2に示す．この反応系では、KM130-5-320とKM90-7-300を用いた場合、 $Re < 200$ 以下でABS(352 nm)が0.05以下となったが、K-Mミキサーはさらなる高流量でも操作可能である¹⁾．すなわち、 $Re > 200$ になる高流量で、高せん断速度が混合を促進する領域での操作によって、今回測定した混合の状態よりもはるかに速い混合性能をもたらしてくれることが期待できる．高流量での操作はそのまま高処理量の実現にもなり、K-Mミキサーでは、高混合性能・高処理量が同時に実現できる．さらに、次章で示すが、流体分割数と流量の二つの設計因子を操作できるので、2流体の非等量混合が可能であり、操作の柔軟性も高い．したがって、流体セグメント衝突させる方法がマイクロミキサーの混合性能・操作性・処理量を高めるものとして有効であると結論づけられる．

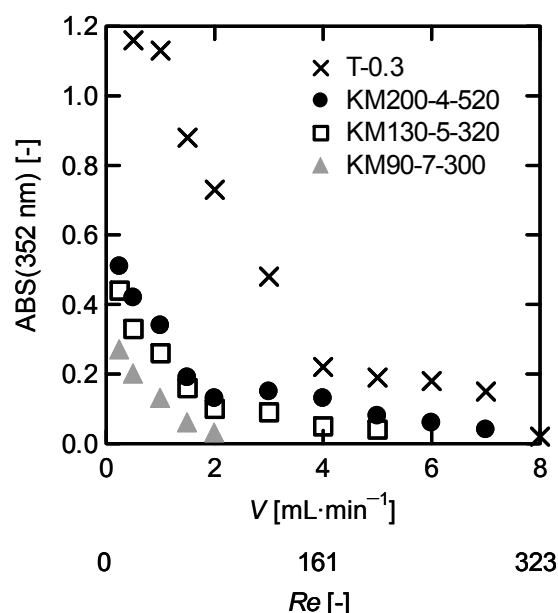


図 5.8 流体セグメントの分割数の混合性能への影響

表 5.2 K-M ミキサーの各混合プレートの衝突場にかかるせん断速度

V [$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$]	Shear rate [s^{-1}]		
	KM90-7-300	KM130-5-320	KM200-4-520
0.5	245	154	50
4	1960	1233	401
8	3919	2465	801
12	5879	3698	1202
16	7839	4931	1603

5.2.1 節と同様に、 $Re < 200$ の領域の実験データを用いて K-M ミキサーの混合性能と有効流

体セグメントサイズの相関を求めた。このミキサーでは、流路形状のみで決まる流体セグメントサイズが流体分割数に依存する。つまり、 N がそれぞれの流体分割数の2倍になる。たとえば、KM130-5-320 ($N=10$) で出口流路径が 0.5 mm の場合、 $W_c = 500/\sqrt{10} = 158\text{ }\mu\text{m}$ である。ユニオン・ティーミキサーと同様の方法を用いて、次式のような有効セグメントサイズの表現と相関式を得た。

$$\text{ABS}(352\text{ nm}) = 8.9 \times 10^3 W_c - 0.46 \quad (W_c = W_c/Re^{0.2}). \quad (5.10)$$

図 5.9 は、K-M ミキサーの $Re < 200$ の領域の実験データと相関式を示したものである。相関式と実験データの相関は $R^2 = 0.96$ と非常によい。この結果から、有効流体セグメントサイズを用いて、流体セグメント分割数も考慮した、設計因子と混合性能の関係を求めることができた。また、有効流体セグメントサイズ内の Re の次数がユニオン・ティーミキサーよりも低い。これは、K-M ミキサーのほうが流路形状のみで決まる流体セグメントサイズの混合性能への影響が Re のそれよりも相対的に強いことを示している。K-M ミキサーでは、流体セグメントへの分割による W_c 縮小効果が強いので拡散律速になりやすく、この分割の効果は流量によらないため W_c の影響が大きくなったと考えられる。また、切片が 0 より小さいのは、 W_c が有限の値でも完全混合になるということである。つまり、K-M ミキサーでは、せん断が強く混合性能に影響する高流量・ Re 領域に入らなくても完全混合になることを示唆しており、このことも K-M ミキサーの高い混合性能が流体衝突前のマイクロ流体セグメント分割によるものであることを示している。

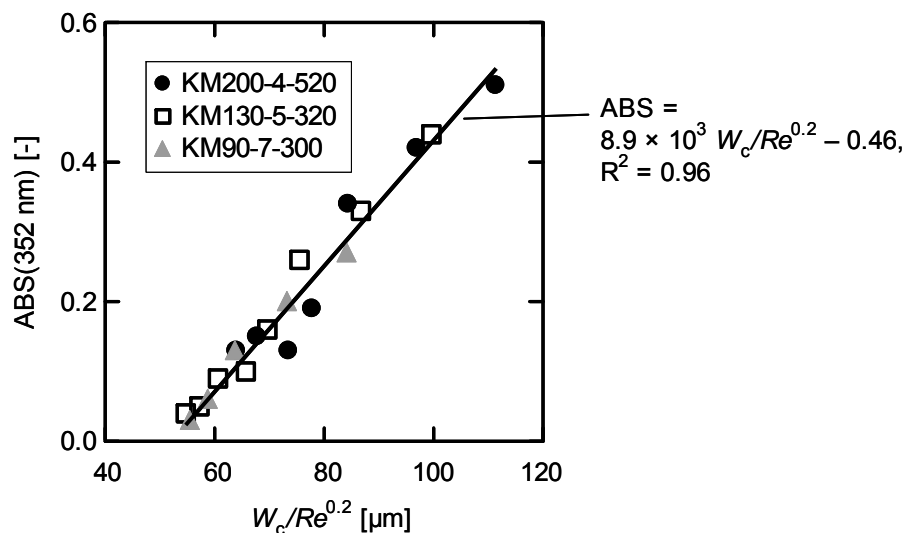


図 5.9 混合性能と有効流体セグメントサイズの関係 (K-M ミキサー)

5.4 結言

流体セグメント衝突のせん断を用いるマイクロミキサーについて、その設計因子の混合性能への影響を検討した。マイクロミキサーとしてはユニオン・ティーミキサー、ガラス製のT・Y字路、K-M mixerを用いた。設計因子として、反応流体の衝突場径、出口流路径、反応流体の衝突角度、流体セグメントの衝突数を本章では取り上げた。ある設計因子をもつマイクロミキサーの混合性能を Villiermaux/Dushman 反応を用いて評価した。実験の結果を、出口流路でのレイノルズ数 Re を用いて、二つの領域に分けて考察した。 $Re < 200$ の領域では出口流路径と流量 (Re) が混合性能を決めることがわかった。この領域に対して、ユニオン・ティーミキサーと K-M ミキサーのそれぞれについて流体衝突後の有効流体セグメントサイズ $W_e = W_0/Re^n$ と混合性能の相関を求めた。 W_e は出口流路径と流体分割数といった流路形状で決まる流体セグメントのサイズである。 Re は流体衝突操作を代表する。これで流路形状・流体衝突操作と流体セグメント縮小効果の関係がわかるので、第I編の考察で用いてきた無次元数 ϕ で完全混合条件になる流路形状・サイズ、流量を決めることができるようになる。これらの因子を決めるのには、第1・2章で示したように、完全混合になる ϕ の閾値が目安になる。

$Re > 200$ では、混合性能はさらに流体衝突時に流体にかかるせん断も混合性能の影響を受ける。この領域では、 Re が同じでも、せん断速度が高いほど混合性能が高くなる。この傾向から、高流量域で衝突場径、衝突角度が異なると混合性能も異なってくることを説明できる。

$Re < 200$ の領域に対して求めた相関式からもわかるように、流体衝突混合では、流路サイズだけでなく、流量増加によっても混合性能を上げることができ、混合性能を向上のために非常に小さな流路を用いることを避けることができることも示している。流路サイズの縮小を抑えられれば、その流路内での圧力損失も抑えられるので操作性も向上する。さらなる流量増加で、とくに K-M ミキサーでは、今回測定した混合の状態よりもはるかに速い混合性能をもたらしてくれることが期待できる。高流量での操作はそのまま高処理量の実現にもなり、このミキサーでは高混合性能・高処理量が同時に実現する。さらに、次章で明らかにするように、非等流量混合操作も可能であり柔軟性も高い。したがって、流体セグメント衝突させる方法がマイクロミキサーの混合性能・操作性・処理量を高めるものとして有効であると結論づけられる。

次章では、この混合原理を用いたマイクロミキサーを実生産に用いられている反応系に適用して、このようなミキサーが実生産の効率化のために有効な手段となることを示す。

文献

- 1) Nagasawa, H., N. Aoki and K. Mae, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 324–330 (2005).
- 2) Daito, N., J. Yoshida and K. Mae, *Proceedings of the 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Paper No. ENVR 120 (2005).
- 3) Guichardon, P. and L. Falk, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4233–4243 (2000).
- 4) Guichardon, P., L. Falk and J. Villiermaux, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4245–4253 (2000).

- 5) Engler, M., N. Kockmann, T. Kiefer and P. Woias, *Chem. Eng. J.*, **101**, 315–322 (2004).
- 6) Paul, E. L., V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta; *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, John Wiley & Sons, Hoboken, USA (2004).
- 7) Spencer, R. S. and R. M. Wiley, *J. Colloid. Sci.*, **6**, 133–145 (1951).
- 8) Mohr, W. D., R. L. Saxton and C. H. Jepso, *Ind. Eng. Chem.*, **49** 1855–1856 (1957).
- 9) Ehrfeld, W., K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe and T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1075–1082 (1999).
- 10) Panić, S., S. Loebbecke, T. Tuercke, J. Antes and D. Bošković, *Chem. Eng. J.* **101**, 409–419 (2004).

第 6 章

流体セグメント衝突に基づいたマイクロミキサーによる反応選択性の向上

6.1 緒言

前章では、流体セグメントを衝突させる混合原理を用いたマイクロミキサーについて、その設計因子に対する混合性能の関係を調べた。その結果、この混合原理が、高処理量と高い混合性能を実現しつつ、ミキサー流路内での高い圧力損失を避けるのに有効であることがわかった。本章では、ビスフェノール F の合成反応を例として、この混合原理を用いたマイクロミキサーによる実生産に用いられる反応系における反応選択性の向上とそれによる実生産効率化の可能性を示すことを目的とした。

ビスフェノール F は、高耐熱性と低粘度のエポキシ樹脂合成における中間生成物であり、塗料の材料などとして用いられる¹⁾。ビスフェノール F は、図 6.1 に示すように、フェノール (A) とホルムアルデヒドを酸触媒下で縮合反応を起こすことで合成される。この反応ではまず、フェノールとホルムアルデヒドが反応し、ヒドロキシベンジルアルデヒド (HBA, B) が生成する。さらに、この HBA が逐次的にフェノール、ビスフェノール (R) と縮合反応していき、最終的にはトリスフェノール (S) などの高分子量の縮合化合物になる。ここでは、ビスフェノールとトリスフェノールはそれぞれ、水酸基が置換した位置が違う異性体をすべて含めて指しているものとする。粗製品のビスフェノール F にはビスフェノールの他に副生成物のトリスフェノールも含まれることになる。このトリスフェノールは製品の粘度を上げてしまい、製品の質を損なってしまうため、生成を抑える必要がある。フェノールとホルムアルデヒドの反応よりも、HBA とフェノールの反応 (反応 1) と HBA とビスフェノールの反応 (反応 2) のほうが速く進むため、後ろの二つの反応から生じる生成物の選択率はとくに混合の影響を強く受ける²⁾。そこで、この二つの反応、つまり、図 6.1 の下側に示した逐次・並列反応に注目し、フェノール中に HBA を溶解した溶液 (溶液 1) とフェノール中に酸触媒の *p*-トルエンスルホン酸 (PTS) を溶解したもの (溶液 2) を混合することでビスフェノール F の合成を行った結果について本章では考察を行った。混合が速くなるほど HBA はフェノールとの反応で消費されやすくなり、ビスフェノール F の選択率が上がるので、R の選択率を最大にするには、反応律速条件を実現できる迅速混合が必要になる。ビスフェノール F の製

品スペックを満たすためにビスフェノールを重量基準で 90%以上含んでいる必要がある。この基準を達成するには、完全混合条件下では、フェノールを HBA に対してモル比で 15 倍供給すればよい。しかし、現状のプロセスでは、このモル比で 30 倍以上と、最低限必要な量の 2 倍以上のフェノールを過剰に供給し、HBA が反応 1 で消費されるようにしている。未反応フェノールの回収コストと製品の空時収量を考えると、フェノールの HBA に対するモル比は低いほうがよいが、反応律速条件下で達する最大選択率も下がるため、この比率を下げるためにはより迅速混合が重要になってくる。さらに、実生産プロセスではホルムアルデヒドとフェノールが反応する時点で、HBA の収率・選択率を高めるためにフェノールを過剰に加えるので、縮合部で混合する酸触媒とともに供給されるフェノールを極力少量とするために、溶液 2 を溶液 1 よりも少なくした非等量混合に対応できることも生産の効率化に必要である。

そこで本章では、K-M ミキサー³⁾と、さらに低製作コスト・高密閉性を追求して開発された二重管ミキサー⁴⁾を用いて得られたビスフェノール F の合成におけるビスフェノール選択率をバッチ反応や T 字路ミキサーから得られたものと比較した。この比較において、流体セグメント衝突混合を用いたマイクロミキサーの有効性を混合性能・操作性、さらにはフェノール・酸触媒の使用量の観点からも考察し、効率的な生産プロセスの構築のためにこのミキサーが利用可能であるかを検証した。前章では原料 2 流体が等流量で供給される操作について検討してきたが、ここでは、先にも述べた酸触媒供給時のフェノール使用量削減に対応するための 2 流体の流量比を変更した操作が可能なることも示し、操作性の高さも示した。最後に、本論文の前半で用いてきた反応速度と混合速度の比を示す無次元数で、流路サイズや総流量・流量比の混合性能への影響を定量的に評価を行った。

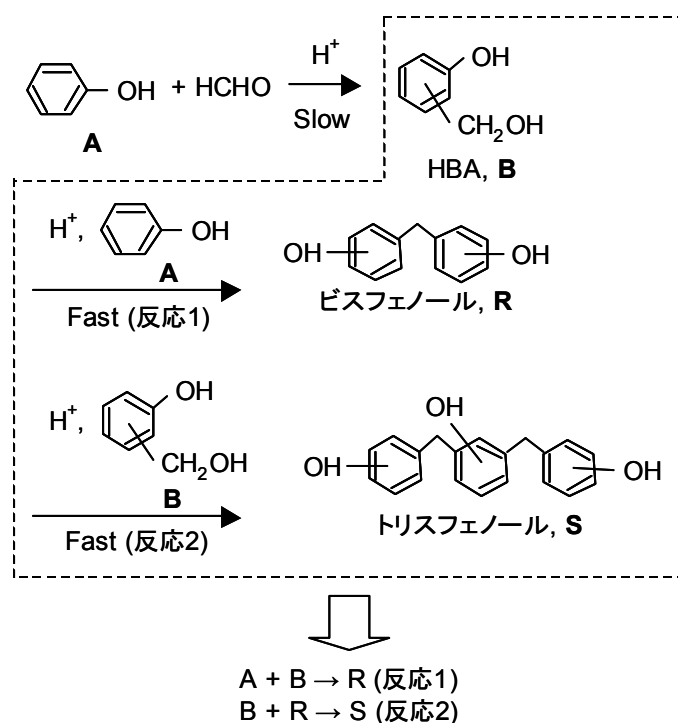


図 6.1 ビスフェノール F の合成

6.2 実験方法

本節では、まず、実験方法として、混合性能を調べたマイクロミキサーを紹介する。次に、そのミキサーを用いた、ビスフェノール F 合成のための原料組成、実験の装置図を示す。マイクロミキサーを用いた混合操作の有効性を確認するためにバッチ反応も行ったのでその方法も示す。最後に、各マイクロミキサーを用いて行った実験における反応流体の流量条件を述べる。

6.2.1 マイクロミキサー

ここでは、流体セグメントの衝突を用いたマイクロミキサーである、K-M ミキサーと二重管ミキサーについて説明する。さらに、混合性能の比較のために用いた T 字路ミキサーを紹介しておく。

(a) K-M ミキサー

ミキサー内部の流れなどの詳しい説明は前章でしたので、ここで用いたミキサーの流路サイズのみ示す。図 6.2 に示すように、ここで用いた K-M ミキサーは、衝突場に向かう放射状流路の幅・深さが $200\ \mu\text{m}$ 、各反応流体が四つの流体セグメントに分割され、流体衝突場径は $520\ \mu\text{m}$ である。出口プレートを中心口径は $500\ \mu\text{m}$ である。

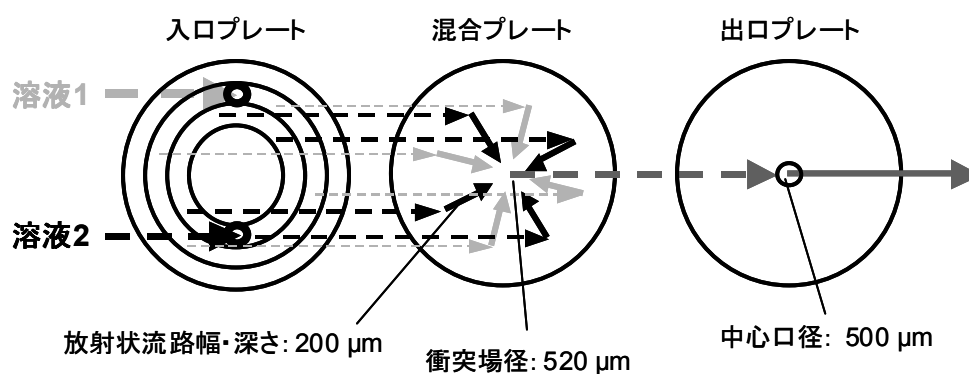


図 6.2 K-M ミキサー³⁾

(b) 二重管ミキサー

図 6.3 は、安価に作製可能であり、密閉性が高く反応流体の漏れが起こりにくいマイクロミキサーとして開発された二重管ミキサーである。このミキサーはユニオン・テューブ (Swagelok[®]) と 2 本の SUS 管から構成されるため、安価な作製が可能である。2 本の SUS 管のうち、一方はボアードスルーさせている。この SUS 管のほうを内管とよぶことにする。

もう一方の SUS 管は、残りのユニオン・ティーの入口にジョイントされており、こちらを外管とよぶことにする。溶液 1 が外管を流れ、溶液 2 が内管を流れる。このミキサーでは、内管側面に微小孔を複数空け（この加工は（株）化繊ノズル製作所による）、外管を流れる流体をその穴で微小に分割する。さらに、その分割された流体が内管に流入することで 2 流体を衝突させる。内管側面の微細孔は内管周囲 360 度に等間隔で配置してある。外管を流れている流体を流体セグメントに分割するための流路長が内管の管壁厚さに等しくなる。このため、微小な流体セグメントを生成するのに大きな圧力損失を必要としなくてすむ。このミキサーの内管内径、微細孔径を変えて 4 種類のミキサーを作製し、その流路サイズを表 6.1 にまとめた。各ミキサーは Dual 内管内径 [mm] -微細孔径 [mm] で参照する。Dual4.4-0.1, Dual1.0-0.1, Dual0.5-0.1 で内管径の影響を、Dual1.0-0.1, Dual1.0-0.08 で微細孔径の影響を調べた。

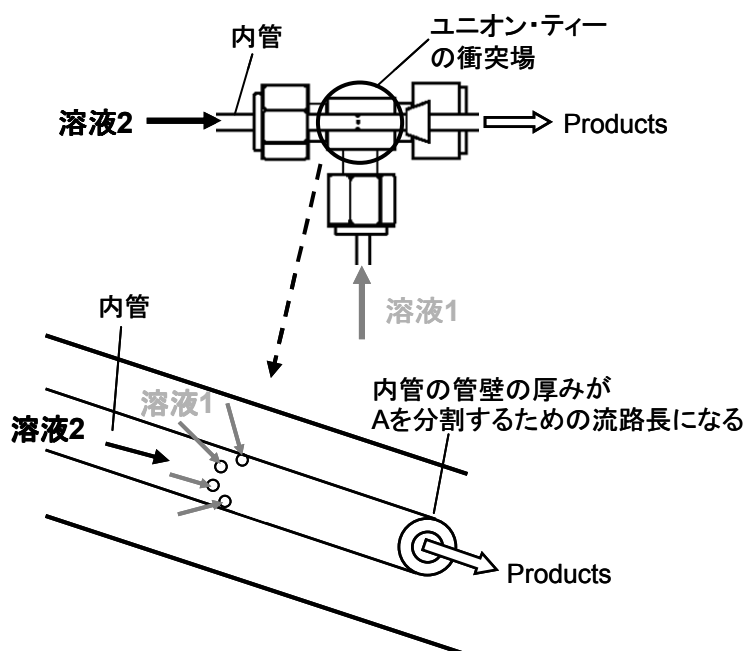


図 6.3 二重管ミキサー⁴⁾

表 6.1 二重管ミキサーの流路サイズ

二重管ミキサー	内管内径 [mm]	内管外径 [mm]	内管の管壁厚さ [mm]	細孔径 [mm]	細孔の数
Dual4.4-0.1	4.4	6.4	1.0	0.1	8
Dual1.0-0.1	1.0	1.6	0.3	0.1	8
Dual1.0-0.08	1.0	1.6	0.3	0.08	12
Dual0.5-0.1	0.5	1.6	0.5	0.1	8

(c) T字路ミキサー

上記二つのマイクロミキサーとの比較のために、流体衝突混合を行うミキサーとして、最も単純なものであるT字路ミキサーの混合性能も調べた。このミキサーを用いて、流体の衝突方法が異なること、流体セグメント衝突を導入したマイクロミキサーにおける衝突場の小さいことが混合性能向上へ寄与していることを確認した。T字路ミキサーとして、1/16・1/8 inch ユニオン・ティー（衝突場径は1.3 mmまたは、2.3 mm, Swagelok®）を用いた。この二つのミキサーを、衝突場径を用いてそれぞれT-1.3, T-2.3と略記する。

6.2.2 実験操作

次に、前節までのミキサーを用いたビスフェノールFの合成と生成物分析までの手順を示す。反応速度の観点から、図6.1で示した反応の中でHBA (*o*-HBA)が生成したところからの反応を対象とした。酸触媒として

-トルエンスルホン酸(PTS)を用いた。試薬は、HBA (98%), PTS (99%), フェノール (99%)であり、和光純薬工業(株)製のものを用いた。とくに断らない場合は、流量比によらず、混合後のHBAに対するフェノールのモル比は15で、濃度は $[\text{Phenol}] = 9.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HBA}] = 0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PTS}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ になるようにした。また、HBAに対するフェノールのモル比のビスフェノール選択率への影響も調べるために、K-Mミキサーとバッチ反応では、この比を変えた実験も実施した。具体的な値は各ミキサーの操作のところで述べる。実験装置としては図6.4のようになる。プラスチックシリンジ(内部の反応液をコードヒーターで70°Cに保持)から2液をシリンジポンプ(11-IM, Harvard Apparatus)で送液し、ミキサー入口までは50 cmの1/16 inch PTFE チューブ(外径1.6 mm, 内径1.0 mm)を導入チューブとしてつなぎ、ミキサーに入るまでに110°Cまで昇温する。これは、マイクロミキサーと導入PTFEチューブは温度110°Cの油浴中保持することで行った。ミキサー出口からサンプリングまでは20 cmの1/16 inch PTFE チューブ(外径1.6 mm, 内径1.0 mm)をつなぎ、さらに反応を進めた。反応器出口からの生成物はUV検出器(SPD-10Avp, (株)島津製作所)とカラム(Sim-Pack CLC-ODS 150mm × 6mmφ, (株)島津製作所)を備えたHPLC(LC-10ADVP, (株)島津製作所)の内部標準法で定量した。定量の結果を用いて、ビスフェノールの重量基準での選択率 w_R を次式によって算出した。

$$w_R = \text{ビスフェノール重量} / (\text{ビスフェノール重量} + \text{トリスフェノール重量}) \quad (6.1)$$

ビスフェノール・トリスフェノールはそれぞれすべての異性体の合計を用いた。なお、定量時にはHBAはほぼすべて反応しており、 $w_R = 0.90$ は、モル基準でのHBAを限定反応成分としたビスフェノール選択率 $S_R = 0.87$ に対応する(図6.1下部の反応系を仮定した場合)。

比較のために、ナスフラスコを用いたバッチ反応も行った。バッチ反応は、油浴中にて、ナスフラスコに、所定量のフェノールとヒドロキシベンジルアルコールを攪拌、溶解させておき、酸触媒(PTS)を添加して、反応を開始させる。反応温度は油浴で112°Cとした。反応開始から1時間後に、サンプルを採り、マイクロミキサーのときと同様の方法でビスフェノール、トリスフェノールを定量し、 w_R を求めた。

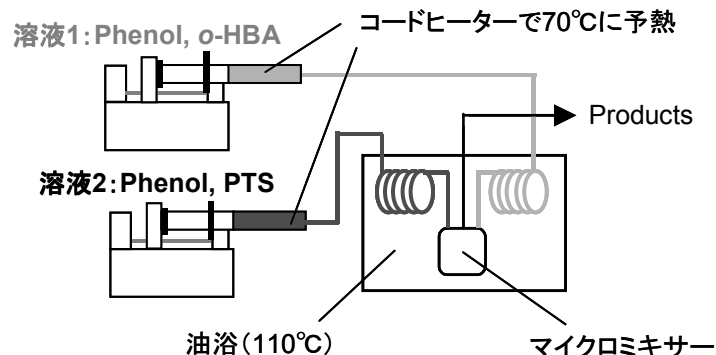


図 6.4 実験装置

各マイクロミキサーを用いた操作条件を次に述べる．まず，K-M ミキサーを用いた実験では，HBA に対するフェノールのモル比， $\text{Phenol/HBA} [\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ，のビスフェノール選択率への影響を調べるために，溶液 1 と溶液 2 の流量比 r を 1 にして，この比を 10, 15, 30 に変更した．このとき，総流量 V は $18 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で一定とした．比較のために，バッチ反応も行い，HBA に対するフェノールのモル比は 7.5, 15, 30 と変更した．次に， r は 1 で一定とし，総流量 V を $3\text{--}21.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ に変化させて，総流量の w_R への影響を検討した．流路サイズや混合操作による S_R ・混合性能への影響の確認のために，T-1.3 と T-2.3 で V を変えた場合，さらにバッチ反応の w_R を求め，K-M ミキサーのものと比較した．T 字路ミキサーでの流体衝突方法は図 6.5(a) に示すように，180 度の角度で二つの溶液衝突させた．さらに， r を 14 に変えたときの K-M ミキサーの混合性能を調べるために， V に対する w_R の変化も求め， $r = 1$ のときの結果と比較し，流量比変更の混合性能への影響を検討した． $r = 14$ のときは，溶液 1 の流量は V の 14/15 倍，溶液 2 の流量は V の 1/15 倍になる．

二重管ミキサーを用いた場合の操作方法を次に述べる．まず， $r = 14$ の条件下で， V を変えながら，表 6.1 に示した 4 種類の二重管ミキサーの w_R を求めた．このときは総流量を $8.6\text{--}21.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ に変化させた．さらに，流量比の変更に対応可能であること調べるために，Dual0.5-0.1 で流量比 r を 1 に変更した．このときは総流量を $6\text{--}20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲で変化した． $r = 1$ のときは，流路サイズの w_R への影響を調べるために T-1.3 を用いて，流体の衝突角度が一致するように，図 6.5(b) のように二つの溶液を衝突させた．

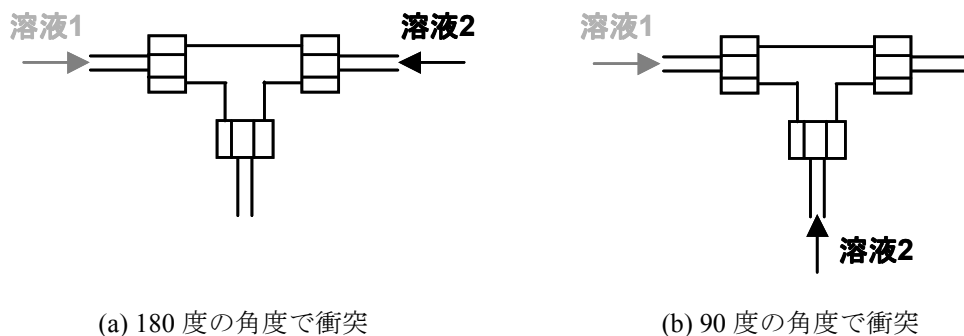


図 6.5 T 字路ミキサーでの流体衝突法

6.3 結果と考察

前節で示した実験方法から得られた、各ミキサーの各流量条件またはバッチ反応の w_R を用いて、K-M ミキサーと二重管ミキサーの実生産適用への有効性を混合性能、操作性、原料使用量の観点から考察を行った。

6.3.1 K-M ミキサー

まずは、K-M ミキサー ($r=1$, $V=18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) とバッチ反応に対する、HBA に対するフェノールのモル比, Phenol/HBA [$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$], のビスフェノール選択率 w_R への影響を調べた。この結果を図 6.6 に示す。同じ Phenol/HBA の値で比較すると、K-M ミキサーはバッチ反応よりも高い w_R を示し、迅速混合が可能なマイクロミキサーであることが確認された。また、バッチ反応では、Phenol/HBA が 30 に達しないと、製品スペックとして必要とされる $w_R = 0.90$ を達成できないが、K-M ミキサーではこの比が 15 でも達成することが可能であった。この結果は、流体衝突混合を用いたマイクロミキサーをビスフェノール F 合成に適用することで、フェノールの使用量を半分にすることができ、迅速混合による生産効率の向上、未反応フェノール回収コストの削減が達成可能であることが示唆された。この結果から、マイクロミキサーを実生産に用いることが有効であることが明らかとなったので、生産用混合デバイスの開発も含めてさらに、この混合操作を用いたマイクロミキサーの詳細な検討を行うことにした。

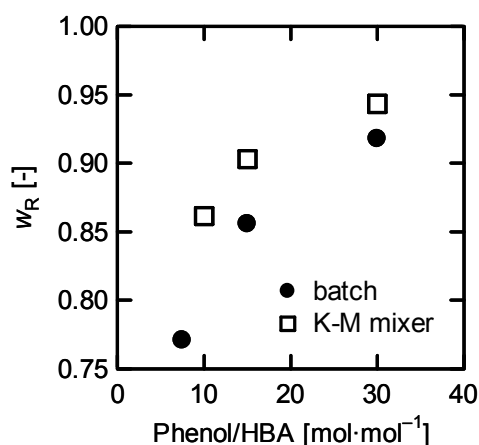


図 6.6 HBA に対するフェノールのモル比のビスフェノール選択率への影響

次に、K-M ミキサーで総流量を変えたときの混合性能への影響を検討する。図 6.7 は、 $r=1$ のときの、K-M ミキサーと T-1.3, T-2.3, バッチ反応 (点線) の V に対する w_R を示したものである。サンプリング時には、限定反応成分である HBA はすべて反応していた。T 字路ミキサーは高流量でバッチ反応と同じ程度の混合性能に達するにとどまった。一方、K-M ミキサーでは、低流量からバッチ反応よりも混合性能が高い結果となった。また、T 字路ミキサー

の結果をみると、とくに高流量で T-1.3 のほうが T-2.3 よりも混合性能が高くなった。この結果は、衝突場が小さくなるほど混合性能が向上することを示している。このような傾向になるのは、流体衝突時にかかるせん断速度が高くなるためと考えられる。そこで、衝突場で流体にかかるせん断速度 $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] を

$$\dot{\gamma} = \bar{u} / D_c \quad (6.2)$$

と定義する。ここで、 \bar{u} は衝突場に流入する際の反応流体の平均線速 [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]、 D_c を衝突場径 [m] とする。T 字路ミキサーでは、一定流量では、衝突場径と流入流路径が同じなので、衝突場径の 2 乗に反比例して平均線速が増加する。よって、せん断速度は衝突場径の 3 乗に反比例して増加する。また、K-M ミキサーでは、流入流路径も衝突場径も T 字路ミキサーより小さいため、より高いせん断速度が流体セグメントにかかる。たとえば、 $V = 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ では、せん断速度は、K-M ミキサー、T-1.3、T-2.3 の順に、1502, 73, 13 s^{-1} となる。このせん断速度の違いも、K-M ミキサーが T 字路ミキサーよりも高い混合性能を示す一因となっていると考えられる。

以上の結果から、溶液が微小な流体セグメントに分割され、さらに微小な衝突場で高いせん断速度が流体セグメントにかかる K-M ミキサーの混合プレートの流路形状が、微小な流体セグメントを生成して拡散距離を短くし、混合性能を向上させるのに有効であることが示唆された。

K-M ミキサーを用いたときの操作性についても考察しておく。この合成反応では、副生成物が固体として析出し、流路が詰まる可能性があるが、このミキサーを用いたときは閉塞が起こらなかった。K-M ミキサーでは、流路が詰まることもなく、シリンジポンプで $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上の流量を処理できるので、圧力損失も低いと考えられる。また、K-M ミキサーは分解洗浄ができることも利点である。

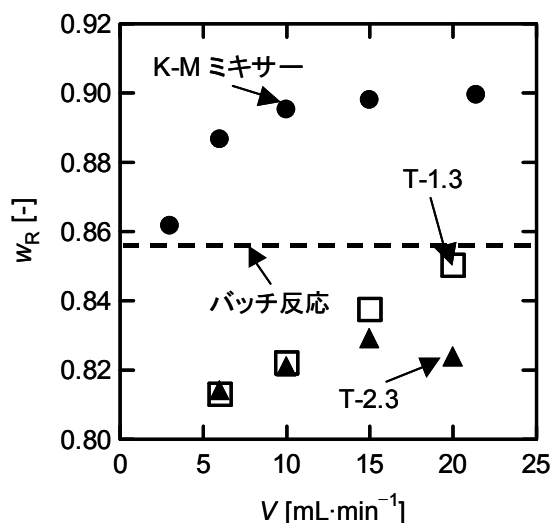


図 6.7 K-M ミキサーと T 字路ミキサー・バッチ反応による w_R の比較 ($r = 1$)

次に, K-M ミキサーで流量比を $r = 14$ に変えたときのビスフェノールの選択率を $r = 1$ のときの結果と合わせて図 6.8 に示す. 両流量比ともに, K-M ミキサーは圧力損失と閉塞の点で問題なく操作可能であり, 広い流量比の範囲で操作できることがわかった. ビスフェノールの選択率については, 流量比が高いほうが, とくに低流量で混合性能が高くなった. この理としては二つ考えられる. 一つ目は, 高流量比のときのほうが溶液 1 における HBA に対するフェノールのモル比が 15 に近いことである. もう一つは, 2 溶液の流量が異なるほうが, 2 流体の対称性が崩れるため, 混合が促進されやすいことである. このように, K-M ミキサーは幅広い流量比の操作に適用可能であることがわかった. また, このような操作ができることで触媒添加時の溶媒の役目も果たすフェノールの使用量を減らせるため, ホルムアルデヒドとフェノールを反応させる際に, よりフェノールを過剰に供給できるようになり, HBA の生成効率を向上させることができる.

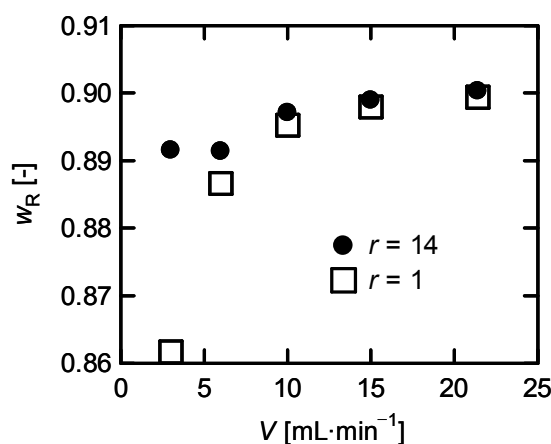
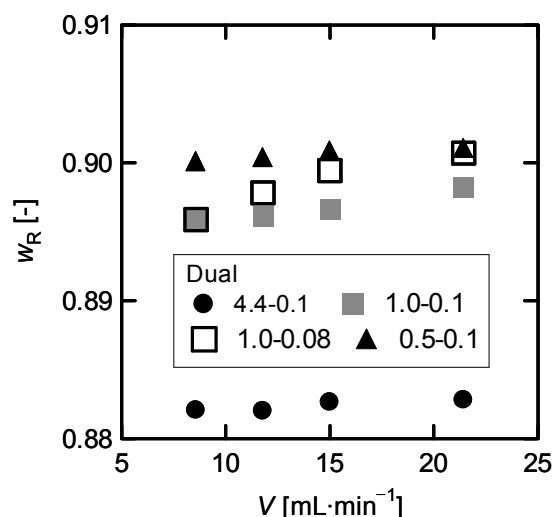


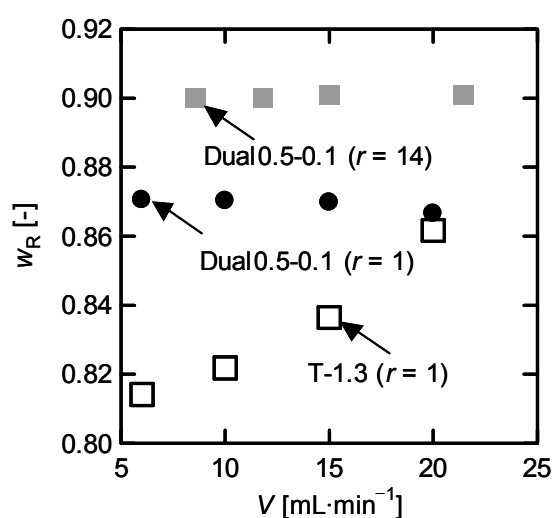
図 6.8 K-M ミキサーによる w_R の流量比依存性

6.3.2 二重管ミキサー

図 6.9 は, 表 6.1 に示した 4 種類の二重管ミキサーを用いて得られた w_R を示したものである. ここでの結果は $r = 14$ のときのものである. まず, Dual4.4-0.1, Dual1.0-0.1, Dual0.5-0.1 の順に内管内径小さくなっていくミキサーの w_R を比較すると, 内管内径が小さくなるほど w_R が増加して混合性能が向上した. 内径が 1 mm 以下になると, 低流量から 90w% に近いビスフェノールの選択率が得られ, 高い混合性能が得られた. また, Dual1.0-0.1, Dual1.0-0.08 を比較すると, 内管側面の微細孔径が小さいほど混合性能が上がる. これは, 微細孔径が小さいほど, 反応流体が微小な流体セグメントへの分割されることと, 外管から内管へ流入する際の流速が上昇することによって考えられる. なお, 流量を上げてても w_R は 0.90 以上にならない. この w_R の上限値は K-M ミキサーとほぼ一致する. この選択率の上限値をフェノールと HBA の反応と HBA とビスフェノールの反応の反応速度定数比を決めるのに用い, この比を次節で混合性能を無次元数によって定量的に評価する際に用いた.

図 6.9 二重管ミキサーの流路サイズと w_R の関係

流量比の影響を次に考察する．図 6.10 は，Dual0.5-0.1 について，流量比 $r = 14$ と 1 の w_R と，図 6.5(b) のように流体操作を行った T-1.3 の w_R を示している．この図から，二重管ミキサーでは流量比が下がると混合性能が下がることがわかる．これは，流量比が低く，外管から流れ込んでくる流体の流量が少ないと，内管の中央部までこの流体が達しないために，内管内によく分散されないためと考えられる．等流量混合では，低流量のときは T-1.3 よりも二重管ミキサーのほうが高い混合性能であった．しかし，流量を増加しても二重管ミキサーでは混合性能がほとんど変化せず，高流量では T-1.3 と同じ程度の混合性能になってしまう．この結果から，二重管ミキサーは，高流量比に特化したミキサーであることが示唆された．

図 6.10 二重管ミキサーの w_R 流量比依存性

二重管ミキサーの操作性・製作コストについて K-M ミキサーと比較しながら考察する．二重管ミキサーでも，閉塞を起こすことなく，シリンジポンプの出力の範囲内で $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ を処理できる．また，二重管ミキサーは市販のジョイントから構成されているので，K-M ミキサーよりも安価に作製できるものの，K-M ミキサーのように分解・洗浄による繰り返しの利用はできない．また，K-M ミキサーと比べて流量比によるビスフェノール選択率の差が大きく，高流量比で高いビスフェノール選択性を示すミキサーなので，非等流量混合に特化した利用になると考えられる．

6.4 マイクロミキサーの無次元数による混合性能の評価

次に，混合性能と選択率の関係を示し，これまでに示してきた混合操作の混合性能を定量的に考察していく．今回扱ったビスフェノール F 合成の反応系を，図 6.1 の下側に示したように，次のように簡略化して扱う．



ここで， $A \cdot B$ を反応物（フェノールと HBA）かつ鍵成分とし， R が目的生成物（ビスフェノール）， S が副生成物（トリスフェノール）である． r_i は i 段目の反応速度， k_i は i 段目の反応速度定数， C_j は成分 j のモル濃度である．ここでは，第 1 章の 1.2 節で説明したモデルと同一になるように，ミキサー内の混合をモデル化する．反応流体の衝突後，この流体は薄層流体セグメントに分割されるものと仮定する．実験では，厳密には A と触媒を含む流体と B と A を含む流体を混合している．ここでは，これを簡略化して A の流体と B の流体が混合するものとしてモデル化した．よって，初期モル濃度比 C_{B0}/C_{A0} ，反応速度定数比 k_2/k_1 ，拡散係数比 D_B/D_A を固定すると反応器内の物質収支は無次元数 $\phi = k_1 C_{B0} W^2/D$ （拡散混合速度に対する反応速度の比）のみに依存し， w_R も ϕ のみの関数となる．初期モル濃度比 C_{B0}/C_{A0} は，実験条件に合わせて $1/15$ とした．反応速度定数比は，実験データから決定した．この比は，RKG 法により，PFR を仮定した物質収支式を k_2/k_1 をフィッティングしながら解くことで決定した⁵⁾．K-M ミキサーと二重管ミキサーの実験結果から，実験で得られた w_R の最大値 0.90 を用いて， $k_2/k_1 = 2.2$ と推定された．図 6.6 の K-M ミキサーの C_{B0}/C_{A0} を変えたときの w_R から求めた k_2/k_1 は， $C_{B0}/C_{A0} = 10$ のときは 2.1 ， $C_{B0}/C_{A0} = 30$ のときは 2.4 とモル濃度比によらずほぼ同一の値と推算された．ここでの評価には $k_2/k_1 = 2.2$ を用いた．拡散係数比は 1 と仮定した．上記の混合モデルを用いて，混合性能の指標 ϕ と選択率の関係を CFD シミュレーション（Fluent 6.2.16）で整理した．

図 6.11 は， ϕ に対する B の反応率 100% での w_R を示したものである．まず，本章で示した実験条件から得られた w_R は 0.8 以上であるため， ϕ は 10^2 以下になる混合性能が，すべての実験で得られていることになる．これは，ミキサー出口につないだ流路が 1.0 mm で一定であ

ること、反応開始時から原料がある程度混ざった状態であること、 V が $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ であるためことによると考えられる。前章と同様に、総流量・出口流路が混合性能に大きく影響することがここでも示唆された。実験で得られた w_R の最大値と同様の値 0.90 になるのが、 $\phi=3$ のときである。K-M ミキサー・二重管ミキサー（とくに Dual1.0-0.08, Dual0.5-0.1）の $r=14$ での高流量域における結果は、この二つのミキサーを用いて ϕ がこの値以下になるような迅速混合が可能であることを示している。しかし、二重管ミキサーでは、 $r=1$ では、 $w_R=0.87$ で、対応する ϕ が 2×10^1 なので、1 オーダーほど混合性能が落ちてしまう。流体セグメントを用いた操作ではないが、バッチ反応の結果は、選択率が 0.86 で $\phi=3 \times 10^1$ に相当する混合性能となり、マイクロミキサーの混合速度のほうに 1 オーダー以上速くなりうることを示している。この無次元数の値も、流体セグメントの衝突を用いたマイクロミキサーが迅速混合に有効であることを示唆している。図 6.7 の結果から、 $r=1$, $V=21.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ のときの K-M ミキサー、 $r=1$, $V=20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ のときの T-1.3, T-2.3 による ϕ はそれぞれ、 4 , 4×10^1 , 5×10^1 となる。これは、流体セグメントへの分割と、微小な衝突場径によって流体セグメントにかかる高せん断速度が混合速度を 10 倍以上向上させていることを示している。また、二重管ミキサーでの流路サイズを小さくすることによる混合速度上昇の効果は、 $r=14$, $V=20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ のときの Dual4.4-0.1 と Dual0.5-0.1 の ϕ はそれぞれ 1×10^1 と 3 以下となった。

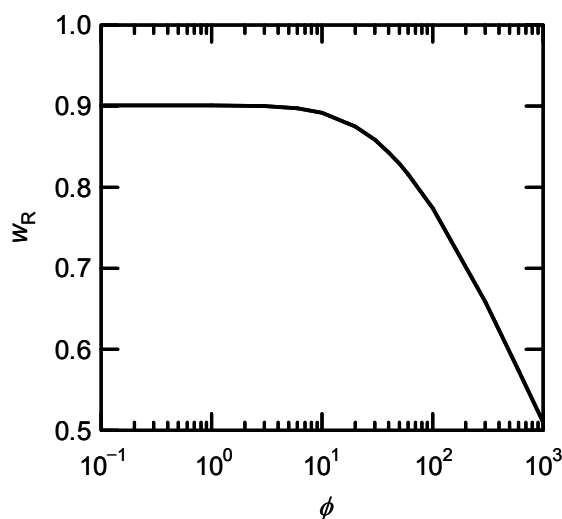


図 6.11 ビスフェノールの選択率と混合性能を示す無次元数の関係

さらに、流体セグメントのサイズという観点から考察を加えておくと、反応速度定数の絶対値は測定できていないが、PTS 酸触媒下でのビスフェノール F 合成の逐次・並列反応は非常に速い反応であるので、反応律速実現に必要な混合時間は 10^{-1} s 以下であり、反応速度を代表する $k_1 C_{B0}$ は 10 s^{-1} のオーダー以上と推察される。拡散係数は $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と液相反応一般のオーダー仮定すると、この反応系では $\phi = 10^0$ のオーダー以下で反応律速となるため、 ϕ がこ

の範囲に入るために本章で示した二つの流体セグメント衝突を用いたマイクロミキサーでは、10 μm 以下のサイズの流体セグメントが生成されていると推測される。これらのマイクロミキサーの流路サイズは10 μm のオーダーよりも1 オーダー以上大きいため、本章で検討した流体衝突と流路による流体分割を併用したマイクロミキサーが微小な流体セグメントの生成に有効であると考えられる。

6.5 結言

流体セグメント衝突に基づいたマイクロミキサーとしてK-M ミキサーと二重管ミキサーを用いて、実生産への適用例として行われたビスフェノール F の合成反応の結果について本章では考察した。この合成反応ではビスフェノール選択性を高めるために迅速混合が必要である。さらに、ホルムアルデヒドとフェノールを反応させてHBAを生成する段階により多くのフェノールを使用できるように、酸触媒添加時のフェノール使用量を極力抑えることが望ましい。このために、酸触媒を添加する際に非等量混合操作が必要となる。本章で示した結果から、この二つのマイクロミキサーは、ビスフェノール F 合成に求められる要件を満たすものであることがわかった。まず、HBA に対するフェノールのモル比のビスフェノール選択率への影響をバッチ反応と K-M ミキサーを用いて調べた。K-M ミキサーでは、バッチ反応の半分のフェノール量で製品に求められる品質を満たすための選択率を達成可能であった。この結果から、流体衝突混合を用いたマイクロミキサーによって、空時収量が高くかつ未反応フェノール回収コストを大幅に削減可能なプロセスを構築できることが実証された。さらに、両ミキサーともに、等流量から流量比の高い非等量混合まで高圧力損失や閉塞といった問題もなく対応可能であり、とくに、総流量一定条件下では、非等流量混合とすることでよりビスフェノール選択率が高くなった。とくに二重管ミキサーは、非等流量混合において高い混合性能を示し、製作も安価にでき、このような混合が必要な生産における混合装置として有用であることが明らかとなった。T 字路ミキサーやバッチ反応による合成結果も示したが、K-M ミキサーと二重管ミキサーは、これらのミキサーと比べても混合性能が高く、 μm オーダーのサイズの流路を含むミキサーを用いることが混合性能向上に有効であることが実証された。また、流路サイズや流量・流量比の混合性能への影響を、本論文の前半で示した無次元数 ϕ を用いて定量的に評価した。この評価からも、K-M ミキサー・二重管ミキサーが高い混合性能を示すことが確認された。

文献

- 1) Jana, S. K., T. Kugita and S. Namba, *Appl. Catal., A*, **266**, 245–250 (2004).
- 2) Malhotra, H. C. and Avinash, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2461–2471 (1976).
- 3) Nagasawa, H., N. Aoki and K. Mae, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 324–330 (2005).

- 4) Daito, N., J. Yoshida and K. Mae, *Proceedings of the 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Paper No. ENVR 120 (2005).
- 5) Greenberg, M. D.; *Advanced Engineering Mathematics*, pp.304–305, Prentice Hall, Upper Saddle River, USA (1998).

総括

本研究では、反応流体の微小分割流体塊である、マイクロ流体セグメントに基づいた混合・反応の操作・設計論について、CFD シミュレーションとマイクロミキサーを用いた実験から検討した。本研究の成果を以下にまとめる。

本論文の第 I 編（第 1 章から第 4 章）では CFD シミュレーションを活用して、流体セグメントを用いた原料供給による混合・反応操作の設計論について検討した。

第 1 章では、流体セグメントで原料を供給し混合・反応を行う反応器について、反応器を 2 次元にモデル化して CFD シミュレーションを行った。この結果から、薄層流体セグメントで反応流体を混合することの利点を二つ挙げることができる。一つ目は、薄層の幅を狭くすることで分子拡散による混合を素早く行えることである。これは、この章の多くの反応系がそうであったように、一般的な逐次・並列反応の中間生成物収率・選択率を向上させるのに有効である。二つ目は、複合反応の反応次数・反応速度定数によっては、混合効率を遅く制御して目的生成物の収率・選択率を上げることができる場合があり、流体セグメントのサイズを設計することでこのような反応系や生産要求に最適な混合効率を柔軟に実現できることである。この利点は、層流の精緻な流れの下で、流体セグメントを用いて反応流体が供給されるマイクロリアクターに特有のものである。従来の攪拌層型反応器では混合効率の制御は困難であるのに対して、マイクロリアクターでは、薄層流体セグメントの大きさを任意に変えて、所与の目的を満たす混合が可能な反応器とすることができる。

第 2 章では、流体セグメントによる混合操作を用いるマイクロリアクターにおいて、流体セグメントの幾何設計因子の混合性能・生成選択率への影響を表現できる二つの無次元数を導入した。この無次元数は、反応と拡散の速度比 ϕ と反応器断面の 2 次元方向に対する平均拡散距離のアスペクト比 w である。本章で考慮した流体セグメントの幾何設計因子は、反応器入口での流体セグメント断面の配列・形状であり、この幾何設計因子に対する二つの無次元数の決定方法も提案した。この無次元数を用いた混合性能・組成の予測や、目的とする混合性能・生成物選択率を示す流体セグメントの設計における妥当性を CFD シミュレーションによって検証した。まず、無次元数 ϕ のオーダーで、流体セグメントの断面形状によらず反応が反応律速条件下で進んでいるかどうかを判断できることがわかった。この閾値を用いることで、反応律速になる理想的な混合を実現できる最大のセグメントのサイズを決めること

ができる。また、複合反応の反応速度の比によって反応律速になる ϕ の閾値は変化することがわかった。一方、無次元数 w でセグメントのアスペクト比・配列の拡散混合への影響を代表できる。流体セグメントの断面形状が直角三角形のほうが長方形よりも w による生成物収率に大きな影響が現れる。直角三角形を流体セグメントの断面形状として用いるときは、 ϕ の値を反応律速になるオーダーにするだけでなく、 w を 1 に近づけるように流体セグメントを設計することが必要である。長方形が断面形状の場合は、 ϕ が反応律速になるオーダーになるサイズにすれば、 w の影響を考慮する必要はない。さらに、ある無次元数の組をもち、内部で層流の速度分布が発達する反応器では、平坦な速度分布で同一の無次元数の反応器を用いて性能を推算した場合よりも性能が同じか上回ることになる。しかし、層流の速度分布があっても、 ϕ が反応律速条件の閾値となる値のときは、 R の収率・選択率は変化しないことも確認した。したがって、平坦な速度分布の近似を用いて定義された無次元数で、層流の速度分布がある反応器でも、流体セグメントを設計できることが示唆された。

第 3 章では、薄層流体セグメントの原料濃度や薄層の幅の異なるものを組み合わせた配置のマイクロリアクターにおける複合反応の生成物分布への影響を CFD シミュレーションによって検討した。ここでは、それぞれの反応流体を二つの流体セグメントに分割して反応器に供給し、その二つのセグメントの幅または濃度を組み合わせる配置（4 セグメント配置）、一方の成分の流体セグメントが反応器流路中央から供給され、もう一方の反応流体が二つの流体セグメントに分割されて流路両端から供給される配置（3 セグメント配置）の 2 種類について検討した。4 セグメント配置では、目的生成物収率・選択率を最大化する流体セグメントの幅または濃度の組み合わせとその流体セグメントの配置方法があることがわかった。3 セグメント配置では、片方の原料の流体セグメントサイズを他方よりも小さくできることが目的生成物の選択率向上につながることもわかった。さらに、流体セグメント総数が異なる反応器間の比較から、4 セグメント配置よりも流体セグメントが同じ幅かそれより大きくなっても、3 セグメント配置では目的生成物の収率・選択率が高くなることもあることがわかった。この結果は、層流での精緻な流れのもとで、適切に設計された流体セグメントの配置とこの配置を形成するための反応流体操作が、目的生成物の収率・選択率の向上だけでなく、圧力損失を下げて操作性を向上させる手段にもなることを示唆している。

第 4 章では、第 1 章から第 3 章までの等温系の仮定を外し、非等温系で流体セグメントを用いた原料供給による温度変化、混合性能、目的生成物収率への影響を検討した。流体セグメントを小さくすることで混合が速くなり、一般的な反応系では目的生成物の生成に有利に働く。しかし、反応による発熱速度も速くなるため温度上昇が大きくなり、反応速度が上昇して拡散律速に近づいてしまい、目的生成物の選択率を低下させてしまうことにもつながる。この章の結果から、非等温系では、流体セグメントサイズの縮小によって中間生成物の選択率が単調に増加するとはかぎらないことが明らかになり、温度制御の観点からも、混合制御が必要な反応系があることが示唆された。とくに、2 段階の反応の活性化エネルギーが温度上昇するほど中間生成物の生成に有利に働く系では、温度上昇を制御しつつ、混合速度を確保するために最適な流体セグメントサイズがあることも明らかになった。

第 I 編では、層流の精緻な流れにおける分子拡散のみによる混合操作を対象としていたが、より高処理量に対応できるマイクロミキサーの開発のためには、流体衝突を併用することが有効であると考えられる。そこで、本論文の第 II 編（第 5・6 章）では、流体セグメントを衝突させる混合原理を導入したマイクロミキサーを用いて、この混合操作の操作・設計論を検討し、迅速混合・操作性・実生産効率化の観点からその有効性を検証した。

第 5 章では、流体セグメント衝突のせん断を用いるマイクロミキサーについて、その設計因子の混合性能への影響を検討した。マイクロミキサーとしてはユニオン・ティーミキサー、ガラス製の T・Y 字路、K-M mixer を用いた。設計因子は、反応流体の衝突場径、出口流路径、反応流体の衝突角度、流体セグメントの衝突数である。ある設計因子をもつマイクロミキサーの混合性能を Villiermaux/Dushman 反応を用いて評価した。実験の結果を、出口流路でのレイノルズ数 Re を用いて、二つの領域に分けて考察した。 $Re < 200$ の領域では出口流路径と流量 (Re) が混合性能を決めることがわかった。この領域に対して、ユニオン・ティーミキサーと K-M ミキサーのそれぞれについて流体衝突後の有効流体セグメントサイズ $W_e = W_0/Re^n$ と混合性能の相関を求めた。 W_0 は出口流路径と流体分割数といった流路形状で決まる流体セグメントのサイズである。 Re は流体衝突操作を代表する。これで流路形状・流体衝突操作と流体セグメント縮小効果の関係がわかるので、これまでも考察で用いてきた無次元数 ϕ で完全混合条件になる流路形状・サイズ、流量を決めることができるようになる。これらの因子を決めるのには、第 1・2 章で示したように、完全混合になる ϕ の閾値が目安になる。

$Re > 200$ では、混合性能はさらに流体衝突時に流体にかかるせん断も混合性能の影響を受ける。この領域では、 Re が同じでも、せん断速度が高いほど混合性能が高くなる。この傾向から、高流量域で衝突場径、衝突角度が異なると混合性能も異なってくることを説明できる。

$Re < 200$ の領域に対して求めた相関式からもわかるように、流体衝突混合では、流路サイズだけでなく、流量増加によっても混合性能を上げることができ、混合性能を向上のために非常に小さな流路を用いることを避けることができることも示唆している。流路サイズの縮小を抑えられれば、その流路内での圧力損失も抑えられるので操作性も向上する。さらなる流量増加で、とくに K-M ミキサーでは、今回測定した混合の状態よりもはるかに速い混合性能をもたらしてくれることが期待できる。高流量での操作はそのまま高処理量の実現にもなり、このミキサーでは高混合性能・高処理量が同時に実現する。したがって、流体セグメント衝突させる方法がマイクロミキサーの混合性能・操作性・処理量を高めるものとして有効であると結論づけられる。

第 6 章では、流体セグメント衝突を用いたマイクロミキサーとして K-M ミキサーと二重管ミキサーを用いて、実生産への適用例として行われたビスフェノール F の合成反応の結果について考察した。この合成反応ではビスフェノールの選択性を高めるために迅速混合が必要である。さらに、ホルムアルデヒドとフェノールを反応させて HBA を生成する段階により多くのフェノールを使用できるように、酸触媒添加時のフェノール使用量を極力抑えることが望まれる。本章で示した結果から、この二つのマイクロミキサーは、ビスフェノール F 合成に求められる要件を満たすものであることがわかった。両ミキサーともに、等流量から流量

比の高い非等量混合まで高圧力損失や閉塞といった問題もなく対応可能であり、とくに、総流量一定条件下では、非等流量混合とすることでより高い混合性能を示すという結果となった。この結果から、HBA に対するフェノールの供給モル比を現行プロセスの半分にしても製品に求められる品質を満たすビスフェノールの選択率を達成することができ、酸触媒添加時のフェノール使用量も抑制できることが示唆され、このマイクロミキサーを用いて未反応原料の回収コストが抑えられ、空時収量の高い効率的な生産プロセスを構築できることが明らかとなった。混合性能を T 字路ミキサーやバッチ反応による合成結果も示したが、K-M ミキサーと二重管ミキサーは、これらのミキサーと比べても混合性能が高く、 μm オーダーのサイズの流路を含むミキサーを用いることが混合性能向上に有効であることがここでも実証された。また、流路サイズや流量・流量比の混合性能への影響を、本論文の前半で示した無次元数 ϕ を用いて定量的に評価した。この評価からも K-M ミキサー・二重管ミキサーが高い混合性能を示すことがわかった。

以上、流体セグメントを用いて原料供給・混合を行うマイクロリアクターについて、その形状まで考慮に入れて、反応器の設計因子が反応生成物分布にどのように影響するか整理してきた。また、迅速に原料を混ぜるだけでなく、マイクロリアクター内部での層流の規則的な流れを活用して、混合の速さを厳密に制御するというこれまでにはない観点での反応制御が可能となることも示した。本研究で得られた知見は、マクロな装置にはなかった、マイクロリアクター特有の性質を取り込んだ設計論・反応操作論という反応工学の体系的な知見に寄与するものと考えられる。マイクロリアクターの特徴を引き出すマイクロ反応工学を確立し、反応器内の化学種の濃度分布を設計できれば、迅速混合デバイスの開発や、素反応ごとに、最適の条件にした反応器で反応を進めることができるようになる。このような反応器を組み合わせることで、これまでビーカーでは合成困難であった新規物質を高収率・高選択率に合成するという新しい化学合成法を創出できる可能性を秘めている。また、本研究では混合と反応操作に絞って検討を行ってきたが、マイクロリアクターの特長をさらに引き出すには、個別に単位操作を検討するのではなく、精緻な流れによる濃度分布の形成を利用して分離機能を反応器に付加するといった、複合的な機能をもつマイクロリアクターの設計論も必要になると考えられる。今後は、反応系の速度論、反応に関わる物質の物性や生産要求を総合的に考慮して、反応器の流路サイズ、形状、流体操作法、組み込む機能を決定できる操作論・設計論を展開していくことが望まれる。

謝辞

本論文は、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻環境プロセス工学講座で平成 14 年から平成 18 年までの約 4 年間に渡って行った研究の成果をまとめたものです。この間に、数多くの方々のご支援を賜りました。ここにお世話になった方々への謝辞を述べさせていただきたいと思います。

環境プロセス工学講座教授の前一廣先生には、この 4 年間でお忙しい中研究の進め方について頻繁に議論していただき、研究成果のまとめ方・発表の作法についても多大なるご指導を賜りました。また、国際会議のために 5 度の海外渡航をさせていただき、論文の投稿、ほか多くの国内の学会など様々な場面で研究成果を発表する機会をいただき、大変貴重な経験をさせていただきました。さらに、研究内容に限らず進路を決める際などにも数々の適切な御指導・御助言をいただきました。そして、研究者という職業に対する姿勢を学ぶことができました。ここに深甚な万謝の意をささげる次第であります。

化学システム工学講座プロセスシステム工学分野教授の長谷部伸治先生には、学部生のときから今日に至るまで、様々な場面で研究の遂行や、研究者として成長するために必要なことについて貴重なご助言を賜りましたことに甚大なる感謝の意を表し上げます。国際学会の要旨の作成や論文投稿の際には、長時間にわたり文章の表現・内容について大変丁寧にご指導いただき、論文を書く際に丁寧に論理を展開することの大切さを教わりました。また、様々な分野に目を向け、視野を広げることの大切さも教わりました、重ねて御礼申し上げます。

合成・生物化学専攻教授の吉田潤一先生には、合成化学の観点から、英語論文における表現法、実験結果の考察方法や、実験と照らし合わせた CFD シミュレーションの方法についてご指導いただきました。また、合成化学の方と共同で研究を遂行し、論文の共著とさせていただくという貴重な経験もさせていただきました。ここに甚大なる謝意を表します。

合成・生物化学専攻助教授の菅誠治先生には、上記共著論文・修士論文におきまして、実験内容と対応させて CFD シミュレーションを行った際に的確なご助言を頂きましたことに低頭して感謝いたします。

また、本研究は NEDO「高効率マイクロ化学プロセス技術プロジェクト」の共同研究の一環であり、マイクロ化学プロセス技術組合 (MCPT) 京都集中研究所のご支援に感謝いたします。とくに、同研究所研究員の川口達也氏には修士論文をまとめる際に、反応速度解析用の実験データを提供いただきました。また、同じく大東昇氏には、本論文第 6 章の内容につきまして、実験方法のご指導や、実験データの提供を快くしていただき大変お世話になりました。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

化学システム工学講座プロセスシステム工学分野助教授の加納学先生、同じく助手の殿村修先生には、本研究のメインのツールとなった CFD コードの Fluent の利用をお許しいただき、その利用に関してもご支援いただきましたことに感謝の意を表します。

環境プロセス工学講座助教授の牧泰輔先生には、実験方針について快く相談にのっていただき、雑誌会学会の発表練習の場などで結果のまとめかたなどについて適切なご助言をいただきました。また、国際会議における海外渡航の準備や、実験装置・パソコンなど研究環境の整備においてご支援いただきました。ここに厚く謝意を申し上げます。

環境プロセス工学講座助手の長谷川功先生には、実験に不慣れな私に丁寧に実験装置の操作方法や分析方法の理論などまで教えていただきました。また、最も身近な先輩として、些細なことにも親切にわかりやすく答えていただいたことに心よりお礼申し上げます。

環境プロセス工学講座の岡野晴子秘書には、事務手続きでいつも快くご支援いただいたことに感謝いたします。

そして、研究室生活を支え、大変充実したものにしていただいた環境プロセス工学講座の学生の皆様に感謝いたします。とくに富士写真フイルム株式会社からの社会人ドクターとして在籍されている長澤英治氏には、K-M ミキサーを用いた実験についてご指導いただき、修士課程の Tanthapanichakoon Wiroon 氏には第1章の結果をまとめる際にご支援いただきました。重ねて感謝いたします。

最後に、博士課程進学を許してくださり、暖かく見守りながら支援していただいた両親に感謝の念に絶えません。本当にありがとうございました。

本論文に関する著者の発表論文

学術論文

1. Aoki, N., S. Hasebe and K. Mae; “Mixing in Microreactors: Effectiveness of Lamination Segments as a Form of Feed on Product Distribution for Multiple Reactions,” *Chem. Eng. J.*, **101**, 323–331 (2004). 第 1 章に相当
2. Aoki, N., S. Hasebe and K. Mae; “Geometric Design of Fluid Segments in Microreactors Using Dimensionless Numbers,” *AIChE J.*, **52**, 1502–1515 (2006). 第 2 章に相当
3. Aoki, N. and K. Mae; “Improvement of Product Yield and Selectivity in Microreactors by Combining Fluid Segments of Different Concentrations and Sizes,” *Studies in Surface Science and Catalysis*, **159**, 641–644 (2006). 第 3 章に相当
4. Aoki, N. and K. Mae; “Nonisothermal Design of Mixing Operation in Microreactors Using Fluid Segments,” *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 5035–5041 (2008). 第 4 章に相当
5. Aoki, N. and K. Mae; “Effects of Channel Geometry on Mixing performance Using Collision of Fluid Segments,” *Chem. Eng. J.*, **118**, 189–197 (2006). 第 5 章に相当
6. Daito, N., N. Aoki, J. Yoshida and K. Mae; “Selective Condensation Reaction of Phenols and Hydroxybenzyl Alcohol Using Micromixers Based on Collision of Fluid Segments,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 4954–4961 (2006). 第 6 章に相当

国際会議

1. Aoki, N., S. Hasebe and K. Mae; "Mixing in Microreactors: Influence on Yield for Multiple Reactions," *Proceedings of 7th International Conference on Micro Reaction Technology*, pp. 306–308, Lausanne, Switzerland (2003). 第1章に相当
2. Aoki, N., S. Hasebe and K. Mae; "Mixing in Microreactors: Influence of the Sizes and Shapes of Feed Segments on Product Composition," *Proceedings of the 10th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress*, Paper No. 4B-01, Kitakyushu, Japan (2004). . 第2章に相当
3. Aoki, N., S. Hasebe and K. Mae; "Design of Feed Segments: Influences of Sizes and Shapes on Product Composition of Multiple Reactions," *Proceedings of 2004 AIChE Annual Meeting*, Paper No. 534b, Austin, USA (2004). 第2章に相当
4. Aoki, N., S. Hasebe and K. Mae; "Design of Fluid Segments in Microreactors: Influences of Design Factors on Mixing by Diffusion and Product Compositions of Multiple Reactions," *Proceedings of 8th International Conference on Micro Reaction Technology*, Paper No. 132a, Atlanta, USA (2005). 第2章に相当
5. Aoki, N. and K. Mae; "Improvement of Product Selectivity in Microreactors by Combining Fluid Segments of Different Concentrations and Sizes," *Proceedings of the 4th International Workshop on Micro Chemical Plants*, p. 71, Kyoto, Japan (2006). 第3章に相当
6. Aoki, N. and K. Mae; "Effects of Fluid Segment Sizes on Temperature Profile and Mixing in Microreactors," *Proceedings of 5th International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis*, pp. 29–30, Suita, Japan, (2006). 第4章に相当
7. Aoki, N. and K. Mae; "Effects of Channel Geometries on the Mixing by Collision of Fluid Segments," *Proceedings of the 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Paper No. ENVR 51, Honolulu, USA (2005). 第5章に相当
8. Daito, N., N. Aoki and K. Mae; "Synthesis of Bisphenol F Using Micromixers Based on Collision of Fluid Segments," *Proceedings of 9th International Conference on Micro Reaction Technology*, pp 172–173, Potsdam, Germany (2006). 第6章に相当